— UNIVERSITÉ DE BORDEAUX —

Année scolaire 1968 — N° 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Bernard PÉNICAUT

PHARMACIEN

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

DIPLÔMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE

ASSISTANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

né à Poitiers (Vienne), le 26 novembre 1934

1re Thèse : ESSAI ET CORRECTION PHOTOMÉTRIQUES DES ABSORPTIOMÈTRES : ÉTUDE ET APPLICATION D'UNE NOUVELLE MÉTHODE.

2me Thèse : *Question proposée par la Faculté :* CHÉLATEURS ET CHÉLATES EN CHIMIE THÉRAPEUTIQUE.

Soutenues le 4 juin 1968, devant la Commission d'Examen :

Examinateurs de la thèse

MM. COLLETER, Professeur ..... *Président.*

BLANQUET, Professeur .....

BABIN, Professeur ..... *Juges.*

LASCOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences .....

— 1968 —

— UNIVERSITÉ DE BORDEAUX —

Année scolaire 1968 — N° 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Bernard PÉNICAUT

PHARMACIEN
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DIPLÔMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE
ASSISTANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

né à Poitiers (Vienne), le 26 novembre 1934

1re Thèse : ESSAI ET CORRECTION PHOTOMÉTRIQUES DES ABSORPTIOMÈTRES : ÉTUDE ET APPLICATION D'UNE NOUVELLE MÉTHODE.

2me Thèse : *Question proposée par la Faculté :* CHÉLATEURS ET CHÉLATES EN CHIMIE THÉRAPEUTIQUE.

Soutenues le 4 juin 1968, devant la Commission d'Examen :

Examinateurs de la thèse	MM. COLLETER, Professeur	*Président.*
	BLANQUET, Professeur	*Juges.*
	BABIN, Professeur	
	LASCOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences	

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. G. PORTMANN, R. SIGALAS.
DOYEN : M. F. TAYEAU. — **ASSESSEURS :** MM. J. MASQUELIER, P. LAUMONIER.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, CHARRIER, DUBREUIL, CREYX, DARGET, R. SIGALAS, G. PORTMANN, M. RIVIÈRE, R. GIRARD, C. PIFFAULT, R. FABRE, R. DUFOUR, P. FOURMENT, E. AUBERTIN, X. J. DUBECQ, L. MASSÉ, A. LACHAPÈLE, R. DE GRAILLY, G. VITTE.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	
P. DELMAS-MARSALET	Clinique des maladies nerveuses et mentales.
P. DERVILLÉE	Médecine légale et Médecine du travail.
R. MANDOUL	Zoologie et parasitologie.
R. CASTAGNOU	Toxicologie et hygiène appliquée.
J. REBOUL	Carcinologie.
P. MESNARD	Chimie organique et Chimie analytique.
R. GRANDPIERRE	Physiologie.
P. BROUSTET	Clinique médicale cardiologique.
J. MAGENDIE	Clinique chirurgicale.
F. TAYEAU	Biochimie médicale A.
G. MAYER	Histologie et embryologie.
P. BLANQUET	Physique nucléaire appliquée et radiobiologie.
N.	Pathologie générale et expérimentale.
R. SARIC	Clinique médicale.
L. POUYANNE	Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique.
J.-J. DUBARRY	Hydro-climatologie thérapeutique et clinique des maladies de l'appareil digestif.
F.-J. TRAISSAC	Clinique thérapeutique.
R. MAHON	Clinique d'accouchements.
R. PAUTRIZEL	Immunologie et biologie parasitaire.
Mlle G. ROUGIER	Biologie appliquée à l'éducation physique et aux sports.
G. MOUSTARDIER	Bactériologie.
E. BESSIÈRE	Clinique ophtalmologique.
H. LEGER	Anatomie pathologique.
J. MASQUELIER	Matière médicale.
G. MORETTI	Clinique médicale propédeutique et médecine tropicale.
J. DESPONS	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.
P. LAUMONIER	Clinique chirurgicale pleuro-pulmonaire.
J. LENG-LÉVY	Clinique médicale et des maladies infectieuses.
R. LETAC	Pathologie et recherche chirurgicales.
R. QUILICHINI	Pharmacie galénique.
E. NEUZIL	Biochimie médicale B.
R. STOLL	Biologie.
J. LANGE	Clinique urologique.
P. FRÉOUR	Hygiène et Clinique de pneumophtisiologie.
F. RIGAUD	Anatomie.
J. FAURE	Physio-pathologie et neuro-physiologie.
G. DUBOURG	Clinique chirurgicale des maladies cardiaques.
J. VILLAR	Clinique gynécologique.
P. LE COULANT	Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.
M. BERGOUIGNAN	Pathologie nerveuse et mentale.
J. DUHAMEL	Physique médicale et pharmaceutique.
R. BABIN	Pharmacie chimique.
N.	Séméiologie médicale.
H. CHOUSSAT	Pathologie médicale.
L. CHASTRUSSE	Clinique obstétricale.
P. VERGER	Clinique médicale des maladies des enfants.
F. LAPORTE	Chirurgie générale.
R. TINGAUD	Clinique chirurgicale.
H. LAUBIE	Botanique et cryptogamie.
Cl. RICHIR	Anatomie pathologique.
R. GOLSE	Chimie générale et Chimie minérale.
J. BAILENGER	Zoologie et biologie animale.
J.-Cl. COLLETER	Chimie analytique.
H. BRICAUD	Médecine générale.
P. BENOIT	Clinique odonto-stomatologique.
Cl. MARTIN-DUPONT	Clinique néphrologique
J. CANELLAS	Pharmacodynamie et hydrologie.
R. CANIVENC	Histologie.
G. DELORME	Electroradiologie.
J. DEPAULIS	Séméiologie chirurgicale.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	
J. RIVIÈRE	Médecine générale.
J. DAVID-CHAUSSÉ	Médecine générale.
J. MARQUEVIELLE	Biochimie médicale.
H. DULONG DE ROSNAY	Bactériologie.
M. BLANC	Neuro-psychiatrie.
Cl. MASSÉ	Chirurgie générale.
R. MARAUD	Histologie et embryologie.
P. DU PASQUIER	Bactériologie.
J. STAEFFEN	Médecine générale.
J.-P. DUBECQ	Obstétrique.
R. CROCKETT	Chimie organique et chimie analytique.
G. NEVERRE	Physiologie.
J. MEUNIER	Histologie.
A. SERISÉ	Hygiène.
P. FERRET-BOUIN	Physique médicale.
J. VIDEAU	Anatomie.
A. CASTAING	Médecine générale et thérapeutique.

MAITRES DE CONFERENCES AGRÉGÉS :

MM.	
R. JENSEN	Chimie biologique.
J. BROUSSIN	Electroradiologie.
R. TESSIER	Pneumo-phtisiologie.
Mme J. SÉCHET	Biochimie médicale.
C. LAGARDE	Carcinologie.
C. BÉRAUD	Thérapeutique.
H. LAZARINI	Médecine légale et Médecine du travail.
J. SOUMIREU-MOURAT	Obstétrique.
G. CABANIEU	Médecine générale.
R. LE LOURD	Pneumo-phtisiologie.
L. COURAUD	Chirurgie générale.
J. BENTÉGEAT	Hématologie.
Cl. VRIGNAUD	Physique pharmaceutique.
M. BERGER	Oto-rhino-laryngologie.
P. SOURREIL	Dermato-vénéréologie.
L. ARNÉ	Médecine générale et thérapeutique.
Cl. MARTIN	Pédiatrie.
R. BAUTE	Cryptogamie.
V. DARGELOS	Microbiologie.
Mlle S. LARCEBAU	Toxicologie.
C. WONÉ	Médecine générale et thérapeutique.
J. JULIEN	Médecine générale et thérapeutique.
J.-J. BATTIN	Pédiatrie.
M. DALLOCCHIO	Cardiologie et maladies vasculaires.
J. AUBERTIN	Maladies infectieuses.
P. VÉRIN	Ophtalmologie.
M. GOT	Neuro-chirurgie.
J. TAVERNIER	Electroradiologie : diagnostic et thérapeutique.
J. VINCENT	Physiologie et explorations fonctionnelles.
L. CHEVAIS	Anesthésiologie.
G. GILLARDEAU	Anesthésiologie.
J. HONTON	Orthopédie et traumatologie.
M. BOMBART	Orthopédie et traumatologie.
A. HUGUES	Cancérologie.
M. SABATHIÉ	Anesthésiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM.	
P. DARMAILLACQ	Chirurgie générale.
L. CORCELLE	Ophtalmologie.
M. PORTMANN	Oto-rhino-laryngologie.
P. BLANCHOT	Médecine générale.
L. DOUTRE	Chirurgie générale.
F. BALLANGER	Urologie.
P. BIRBIS	Chirurgie générale.
J.-P. CALAMEL	Chirurgie générale.
L. TEXIER	Dermato-syphiligraphie.
H. POUYANNE	Neuro-chirurgie.
P. LOISEAU	Neurologie et psychiatrie.
R. GENESTE	Orthopédie.
F. FONTAN	Chirurgie générale.
J. LASSERRE	Orthopédie.

...I...

AGRÉGÉS LIBRES

MM.	
G. FAUGÈRE.....	Obstétrique.
M. L'ÉPÉE.....	Médecine légale.
H. CABANIÉ.....	Anatomie.

CHARGÉS DES FONCTIONS DE MAITRE DE CONFÉRENCES :

MM.	
P. BONJEAN.....	Anatomie.
M. LAHOURCADE.....	Parasitologie.
M. SENTENAC.....	Anatomie.
G. DELMON.....	Anatomie pathologique.
J. TRIBOULEY.....	Immunologie, sérologie.
F.-X. MICHELET.....	Stomatologie.

L'Attaché d'administration universitaire, chef des Services administratifs :

Mme M. C. CHAPENOIRE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation, ni improbation.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A LA MEMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MON PERE

en affectueux hommage.

A MA FEMME

A MES FILS

avec toute ma tendresse.

A TOUTE MA FAMILLE

en gage de mon affection.

A NOS MAITRES DISPARUS :

Le Professeur P. CAZAUX,

Professeur d'Hydrologie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

Le Professeur P. GERALD,

Professeur de Chimie à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Limoges.

Le Professeur P. ROMAIN,

Maître de Conférences de Chimie Analytique à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

In Memoriam.

A NOS MAITRES DE L'ECOLE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE, et en particulier :

A Monsieur le Professeur J. CHARRUYER, Directeur,
dont les encouragements constants nous ont témoigné l'attentive sollicitude,

A Monsieur le Professeur J.C. BRETON, Assesseur,
que nous remercions de l'intérêt qu'il nous a toujours manifesté.

A NOS MAITRES DE LA FACULTE DES SCIENCES DE POITIERS, et en particulier :

A Monsieur le Professeur R. THOMASSIN,
à qui nous devons notre orientation vers la Chimie Analytique.

En hommage respectueux.

AUX MEMBRES DU COMITE DE LECTURE :

Monsieur le Professeur J. CANELLAS,

Professeur de Pharmacodynamie et Hydrologie,
Officier des Palmes Académiques.

En toute occasion vous nous avez toujours manifesté la plus cordiale sympathie.

Veuillez trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur le Professeur C. VRIGNAUD,

Maître de Conférences Agrégé de Physique Pharmaceutique.

Nous avons été très sensible à l'intérêt que vous avez bien voulu prendre à notre travail.

Nous vous prions de croire à notre respectueuse reconnaissance.

A NOS JUGES :

Monsieur le Professeur P. BLANQUET,

Professeur de Physique Nucléaire Appliquée et de Radiobiologie,
Docteur ès-Sciences,
Officier des Palmes Académiques,
Médaille de Vermeil du Service de Santé de la Marine,
Visiting Professor de l'Université de Californie, Berkeley, U.S.A.

L'origine lointaine de ce travail remonte au premier contact que nous avons eu, dans votre laboratoire, avec la spectrophotométrie. En effet, ce sont vos travaux dans ce domaine de l'analyse instrumentale qui ont attiré notre attention sur ses difficultés.

Vous nous faites maintenant l'honneur d'accepter de siéger dans notre jury de thèse.

Veuillez agréer l'expression de notre profonde gratitude et de notre respectueuse considération.

Monsieur le Professeur R. BABIN,

Professeur de Pharmacie Chimique,
Docteur ès-Sciences,
Chevalier de la Légion d'Honneur,
Officier des Palmes Académiques.

La confiance que vous nous avez toujours témoignée nous a beaucoup touché et l'intérêt que vous avez porté à notre travail fut pour nous un puissant stimulant.

En acceptant de l'examiner, vous nous avez fait bénéficier de votre grande expérience d'analyste et de l'étendue de votre érudition.

Nous vous assurons de notre très vive reconnaissance et de notre déférent attachement.

Monsieur le Professeur J. LASCOMBE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence,
Docteur ès-Sciences,
Chevalier des Palmes Académiques,
Médaille d'Argent du C.N.R.S.

Le sujet de notre étude nous a tout naturellement conduit vers vous, et vous nous avez réserve le meilleur accueil.

Nous gardons un souvenir très vif des brillantes conférences par lesquelles vous nous avez initié à la spectrométrie infra-rouge.

Votre autorité en ce domaine nous rend particulièrement sensible l'honneur que vous nous faites de bien vouloir venir juger notre travail.

Soyez assuré de nos sentiments très respectueux et reconnaissants.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE,

Monsieur le Professeur J.C. COLLETER,

Professeur de Chimie Analytique,
Chevalier des Palmes Académiques.

Nous avons toujours trouvé auprès de vous l'accueil le plus cordial et les conseils les plus sages et les plus éclairés.

Vous avez suivi pas à pas l'élaboration de ce travail. Votre aide constante et vos pertinentes observations nous ont permis de l'approfondir et de le développer.

Nous sommes heureux de pouvoir vous dire notre très grande reconnaissance pour l'enrichissement que vous nous avez ainsi apporté, et nous vous prions de croire à notre très profond attachement.

ESSAI ET CORRECTION PHOTOMETRIQUES DES ABSORPTIOMETRES

ETUDE ET APPLICATION D'UNE METHODE NOUVELLE

AVANT-PROPOS

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici nos remerciements aux différentes personnes à qui nous devons d'avoir pu mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur H. GRIFFON, Directeur du Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Police de Paris, a bien voulu nous accepter dans son laboratoire et nous donner toutes facilités pour réunir le matériel et la documentation dont nous avons eu besoin. Ses conseils et ses encouragements constants nous ont été très précieux. Qu'il nous soit permis de lui dire nos sentiments de très vive gratitude et de respectueux attachement.

Monsieur lé Professeur R. COUTY, Professeur de Mathématiques au C.S.U. de Limoges, nous a permis, par ses avis judicieux, de résoudre divers problèmes qui se posaient à nous. Nous l'assurons de notre profonde reconnaissance.

Monsieur DE SAINT-RIQUIER, Directeur de l'Ecole de Rééducation Féret-du-Longbois, nous a témoigné une fois de plus sa bienveillante sympathie en mettant à notre disposition les moyens matériels de réaliser nos étalons de transmission. Nous l'en remercions très vivement et l'assurons de nos sentiments dévoués.

Monsieur JAVELAUD, Professeur d'Electronique à l'Ecole de Rééducation Féret-du-Longbois, n'a pas craint de nous consacrer de longues heures de discussions. Qu'il trouve ici l'expression de nos vifs remerciements.

Monsieur RENIER, Statisticien à l'Institut Expérimental des Tabacs de Bergerac, a bien voulu se pencher avec nous sur le problème des erreurs de mesure et nous permettre de bénéficier ainsi de sa très grande expérience. Nous sommes heureux de lui dire toute notre reconnaissance.

Nous devons aussi beaucoup :

- à nos confrères et au personnel du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, à l'amabilité de qui nous avons été très sensible, en particulier à Monsieur GOURSOLLE et à Monsieur et à Madame DUBIEF;

- à Monsieur P. PINEAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, à Mademoiselle C. GARRIGOU-LAGRANGE, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour d'utiles discussions, et à Monsieur LASSEGUES, du Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge, qui a bien voulu nous prêter son concours pour l'essai d'un appareil;

- aux ingénieurs et au personnel du Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Police de Paris, pour leur excellent accueil;

- à nos amis de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie, et en particulier au Docteur A. NICOLAS, dont l'aide matérielle nous a été fort utile.

Que tous soient assurés de nos sentiments très reconnaissants.

Nous n'aurons garde d'oublier les personnes dont le concours nous a permis d'effectuer l'impression de ce travail.

Monsieur SAINT-ANDRE a bien voulu mettre à notre disposition le service d'imprimerie de la société SOFRANCE. Nous lui gardons une vive reconnaissance pour l'aide qu'il nous a ainsi apportée.

Nous remercions aussi Messieurs DUGUET, MOUNIER et BOIJOUX qui ont consacré tous leurs efforts à l'impression et accepté avec bonne humeur le surcroît de travail qu'elle leur demandait.

Nos remerciements vont aussi, pour les services qu'ils nous ont aimablement rendus, à Messieurs DUMADELAGE et GENESTE.

Madame PATAUD, du Laboratoire de Pharmacie Chimique de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie, a eu la patience de dactylographier notre manuscrit et d'effectuer la mise en page du texte définitif. Nous tenons à lui dire combien nous apprécions son aide et sa compétence.

Enfin, nous n'oublierons pas de souligner l'amabilité des sociétés JOUAN, OPTICA, PERKIN-ELMER-FRANCE et PROLABO,

qui nous ont donné l'autorisation de reproduire tout ou partie de leurs schémas d'appareils. Nous exprimons notre reconnaissance aux ingénieurs ou représentants de ces firmes qui nous ont aidé : Messieurs STEBER (JOUAN), DE BEAUFORT (SOFRANIE-OPTICA) et VOBAURE (PERKIN-ELMER-FRANCE). Nous remercions aussi Monsieur BESSUAN, de la société BECKMAN-FRANCE, pour d'intéressants échanges de vues.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE PRELIMINAIRE

0.0. INTRODUCTION. 1

0.1. POSSIBILITES ET LIMITES DE L'ANALYSE ABSORPTIOMETRIQUE. . . . 2

0.1.1. Colorimétrie. 2
0.1.2. Spectrophotométrie. 2

0.2. ERREURS SYSTEMATIQUES EN ABSORPTIOMETRIE. 3

0.2.1. Erreurs de définition 3
0.2.2. Erreurs de méthode. 4
0.2.3. Erreurs d'étalonnage. 5

0.3. VUE D'ENSEMBLE DES METHODES D'ESSAI DES ABSORPTIOMETRES . . . 6

0.3.1. Contrôle spectral 6
0.3.2. Contrôle photométrique. 7

0.4. OBJET DU PRESENT TRAVAIL. 9

PREMIERE PARTIE - GENERALITES SUR L'ABSORPTIOMETRIE

1.0. INTRODUCTION. 13

1.1. DEFINITION ET LOIS FONDAMENTALES. 15

1.1.1. Grandeurs absorptiométriques. 15
1.1.2. Lois fondamentales. 17

1.1.2.1. Loi de LAMBERT. 18
1.1.2.2. Loi de BEER 19
1.1.2.3. Conditions de validité de ces lois. 21

1.2. PRINCIPE DES MESURES ABSORPTIOMETRIQUES 23

1.3. PROBLEMES INSTRUMENTAUX 25

1.3.1. Egalisation des flux initiaux 26

1.3.1.1. Cas des mesures en simple faisceau. 26
1.3.1.2. Cas des mesures en double faisceau. 27

1.3.2. Double réception du rayonnement 29

1.3.2.1. Réception simultanée sur un même récepteur. 29
1.3.2.2. Réception simultanée sur deux récepteurs. 29
1.3.2.3. Réception successive sur un même récepteur. 30

1.3.3. Comparaison des énergies radiantes. 31

1.3.3.1. Récepteurs photosensibles 31
1.3.3.2. Utilisation des photorécepteurs 34

1.3.4. Atténuation d'un faisceau dans les appareils à zéro optique 36

1.3.4.1. Les diaphragmes 36
1.3.4.2. Les interrupteurs périodiques du faisceau 37
1.3.4.3. Les atténuateurs homogènes. 38

1.3.5. Affichage de la mesure. 39

1.3.5.1. Nature de l'échelle 39
1.3.5.2. L'index et ses déplacements 40

1.3.6. Influence des facteurs instrumentaux sur les mesures. . . . 42

1.3.6.1. Facteurs influant sur la reproductibilité des mesures 42
1.3.6.2. Facteurs ayant un effet sur la précision de mesure. 43
1.3.6.3. Facteurs de l'exactitude des mesures. 43

DEUXIEME PARTIE - ESQUISSE D'UNE THEORIE DES ESSAIS DES ABSORPTIOMETRES

2.0. INTRODUCTION. 47

2.0.1. Situation du problème 47
2.0.2. Solutions proposées 48

2.1. GENERALITES SUR L'ESSAI PHOTOMETRIQUE DES ABSORPTIOMETRES . . 49

2.1.0. Définitions 49

2.1.0.1. Etude de la linéarité 50
2.1.0.2. Etude de la justesse. 51

2.1.1. Retour sur le fonctionnement des absorptiomètres. 51

2.1.1.1. Fonctionnement des appareils à simple faisceau. . . 51
2.1.1.2. Fonctionnement des appareils à double faisceau. . . 53

2.1.2. Remarques sur les procédés d'étalonnage 54

2.1.2.1. Les étalons d'absorption (ou de transmission) . . . 54
2.1.2.2. Les procédés d'étalonnage 54

2.1.3. Classification des méthodes d'essai 55

2.2. LES ESSAIS DE LINEARITE DES ABSORPTIOMETRES 57

2.2.1. Principe des essais de linéarité. 57

2.2.1.1. Courbes de fonctionnement et droites de référence . . 57
2.2.1.2. Définition pratique d'une droite de référence 59
2.2.1.3. Déroulement d'un essai de linéarité 60
2.2.1.4. Règles fondamentales des essais quantitatifs de linéarité 61

2.2.2. Classification des essais de linéarité. 63

2.2.2.1. Principes de classification 63
2.2.2.2. Classification adoptée. 65

TROISIEME PARTIE - ETUDE SOMMAIRE DES METHODES ACTUELLES D'ESSAI

3.0. INTRODUCTION. 69

3.0.1. Critères d'ordre théorique. 69
3.0.2. Critères d'ordre pratique 70

3.1. METHODES D'ESSAI DE LINEARITE 71

3.1.1. Méthodes différentielles ou "par déplacement d'origine" . . 71
3.1.2. Méthodes additives. 73

3.1.2.1. Généralités 73
3.1.2.2. Méthodes additives au sens strict 74
3.1.2.3. Méthodes soustractives. 76

3.1.3. Méthodes multiplicatives. 77

3.1.3.1. Méthodes reposant sur la loi de BEER-LAMBERT. . . . 77
3.1.3.2. Méthodes multiplicatives simples. 79

3.1.4. Conclusions sur les essais de linéarité 80

3.2. L'EMPLOI DES ETALONS DE TRANSMISSION. 83

3.2.0. Différentes catégories d'étalons de transmission. 83
3.2.1. Les étalons comparatifs 84

3.2.1.1. Filtres solides 84
3.2.1.2. Filtres liquides. 86
3.2.1.3. Grilles et écrans finement perforés 88

3.2.2. Les étalons absolus 89

3.2.2.1. Les systèmes polariseur-analyseur 91
3.2.2.2. Les "secteurs de TALBOT". 91
3.2.2.3. Les diaphragmes de précision. 92

3.2.3. Conclusions sur l'emploi d'étalons de transmission. 93

QUATRIEME PARTIE - NOUVELLE METHODE D'ESSAI DE LINEARITE

4.0. INTRODUCTION. 97

4.1. FONDEMENTS THEORIQUES DE LA METHODE 99

4.1.1. Effet d'un absorbeur unique 100

4.1.1.1. Transmission élémentaire. 100
4.1.1.2. Transmission moyenne. 101
4.1.1.3. Transmission efficace 104
4.1.1.4. Transmission indiquée 105

4.1.2. Effet d'absorbeurs associés 106

4.1.2.1. Association en série. 107
4.1.2.2. Association en parallèle. 111

4.1.3. Associations d'absorbeurs permettant un essai de linéarité. 117

4.1.3.1. Emploi d'associations en série sur un appareil à simple faisceau. 117
4.1.3.2. Emploi d'associations en parallèle sur un appareil à double faisceau 119
4.1.3.3. Application à l'essai des absorptiomètres 123

4.1.4. Limitation théorique de ce procédé d'essai de linéarité . . 125

4.1.4.1. Cas des appareils à double faisceau et zéro électrique 125
4.1.4.2. Autres cas. 126

4.2. MATERIEL ET SCHEMAS OPERATOIRES 129

4.2.1. Matériel nécessaire 130

4.2.1.1. L'absorbeur de base *B* 130
4.2.1.2. Les absorbeurs ajustés. 133

4.2.2. Schémas opératoires 136

4.2.2.1. Généralités 136
4.2.2.2. Cas d'un appareil à simple faisceau:schéma *S*. . . . 140
4.2.2.3. Cas d'un appareil à double faisceau:schéma $P:P_1,P_2,P'_2$ 144
4.2.2.4. Utilisation d'étapes complémentaires. 154

4.2.3. Conduite d'un essai de linéarité. 166

4.2.3.1. Généralités 166
4.2.3.2. Cas d'un appareil à simple faisceau 167
4.2.3.3. Cas d'un appareil à double faisceau 168

4.3. CALCUL D'UN BAREME DE CORRECTION. 173

4.3.1. Considérations préliminaires. 173

4.3.1.1. Correction de seule linéarité 173
4.3.1.2. Correction complète 174
4.3.1.3. Présentation des calculs. 175

4.3.2. Calculs dans le cas d'une étape inductive 175

4.3.2.1. Cas d'une échelle graduée en densité optique. . . . 176
4.3.2.2. Cas d'une échelle graduée en transmission 179

4.3.3. Calculs dans le cas d'une étape complémentaire. 181
4.3.4. Exécution pratique des calculs. 183

4.4. PRECISION DES ESSAIS. 185

4.4.1. Généralités 185

4.4.1.1. Erreurs systématiques et accidentelles. 185
4.4.1.2. Application à notre méthode d'essai 186
4.4.1.3. Distinction entre indication et lecture 186
4.4.1.4. Problème posé par les ajustements 188

4.4.2. Principe du calcul d'erreur 191
4.4.3. Calcul de l'incertitude sur une mesure. 193

4.4.3.1. Cas d'un appareil à simple faisceau 194
4.4.3.2. Cas d'un appareil à double faisceau . . . . .
4.4.3.3. Rappel des résultats du calcul d'erreur conventionnel 201
4.4.3.4. Comparaison des différents résultats. 204

4.4.4. Résultats du calcul d'erreur pour quelques schémas simples. 208

4.4.4.1. Grandes lignes du calcul
4.4.4.2. Résultats pour un appareil à simple faisceau (schémaS) 211
4.4.4.3. Résultats pour un appareil à double faisceau (schémas P_2 et P_2') 214

4.4.5. Conclusion. 221

CINQUIEME PARTIE - EXEMPLES D'APPLICATION DE NOTRE METHODE D'ESSAI

5.0. INTRODUCTION. 227

5.0.1. Intérêt des exemples présentés. 227

5.0.2. Remarques générales sur les essais pratiqués. 230

5.1. ESSAI D'UN APPAREIL JEAN ET CONSTANT. 233

5.1.1. Etude sommaire de l'appareil. 233

5.1.1.1. Partie photométrique. 233
5.1.1.2. Partie électronique 236
5.1.1.3. Précision des mesures 236

5.1.2. Conditions de l'essai 237

5.1.2.1. Schéma d'essai. 237
5.1.2.2. Choix des absorbeurs de base. 240
5.1.2.3. Choix des absorbeurs ajustés. 252

5.1.3. Compte-rendu d'essai. 254

5.1.3.1. Mesures effectuées. 254
5.1.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité 256

5.1.4. Commentaires. 258

5.2. ESSAI D'UN APPAREIL GRAPHI-SPECTRAL JOUAN 261

5.2.1. Etude sommaire de l'appareil. 261

5.2.1.1. Partie photométrique. 261
5.2.1.2. Partie électronique 263
5.2.1.3. Précision des mesures 263

5.2.2. Conditions de l'essai 269

5.2.2.1. Schéma d'essai. 269
5.2.2.2. Choix des absorbeurs. 273

5.2.3. Compte-rendu d'essai. 274

5.2.3.1. Mesures effectuées. 274
5.2.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité 282
5.2.3.3. Calcul du barême de correction complète 287

5.2.4. Commentaires. 288

5.3. ESSAI D'UN APPAREIL OPTICA CF_4R 291

5.3.1. Etude sommaire de l'appareil. 291

5.3.1.1. Principe de fonctionnement. 291
5.3.1.2. Précision des mesures 294

5.3.2. Conditions de l'essai 295

5.3.2.1. Schéma d'essai. 295
5.3.2.2. Choix des absorbeurs. 303

5.3.3. Compte-rendu d'essai. 304

5.3.3.1. Mesures effectuées. 304

5.3.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité 307
5.3.3.3. Barême de correction complète 309

5.3.4. *Commentaires.* 310

5.4. *ESSAI D'APPAREIL PERKIN-ELMER 421* 313

5.4.1. *Etude sommaire de l'appareil.* 313

5.4.1.1. Partie photométrique. 313
5.4.1.2. Partie électronique 315
5.4.1.3. Précision des mesures 316

5.4.2. *Conditions de l'essai de linéarité* 317

5.4.2.1. Schéma d'essai. 317
5.4.2.2. Choix des absorbeurs. 318

5.4.3. *Compte-rendu d'essai.* 323

5.4.3.1. Mesures effectuées. 323
5.4.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité 327
5.4.3.3. Calcul du barême de correction complète 329

5.4.4. *Commentaires.* 332

SIXIEME PARTIE - REALISATION D'UN NOUVEL ETALON ABSORPTIOMETRIQUE

6.1. *THEORIE DE L'ETALON* 337

6.1.1. *Introduction.* 337
6.1.2. *Fondements théoriques* 338

6.2. *REALISATION ET DISCUSSION DE L'ETALON* 343

6.2.1. *Principe du montage* 343
6.2.2. *Etude théorique du montage à aimant* 344

6.2.2.1. Influence de la position initiale de la lame. . . . 346
6.2.2.2. Influence des réflexions sur le bord de la lame . . 350
6.2.2.3. Effet de la hauteur des fentes du monochromateur. . 352

6.2.3. *Réalisation pratique de l'étalon.* 355

6.2.3.1. La monture fixe 356
6.2.3.2. L'équipage mobile 358

6.2.4. *Contrôles expérimentaux* 361
6.2.5. *Usage de l'étalon* 362

RESUME ET CONCLUSIONS. 365
APPENDICES 371
Appendice I - Variantes du schéma P_2 (schémas V) 371
Appendice II - Table pour l'application du test de LORD. 375
BIBLIOGRAPHIE. 377

E R R A T A

Page 15, ligne 5, lire : ... longueur d'onde λ ...

Page 19, ligne 13, lire : ... $K(\lambda)$ ...

Page 23, ligne 2, au lieu de :...et de ϕ_o. ,*lire:*..et ϕ_o ...

Page 26, ligne 16, lire :... $\rho_o = \frac{\phi_o}{\phi_1}$, $\rho = \frac{\phi}{\phi_1}$ au flux ϕ_1...

Page 60, équation ligne 7, lire : $I'' = I.I'$.

Page 102, équation ligne 3, lire : $\int_S \int_\Lambda \phi(P,\lambda)\, t(P,\lambda)\, d\sigma d\lambda$.

Page 103, équation ligne 6, lire : $\phi_o = F'_o F''_o$.

Page 117, ligne 6, au lieu de: $R(B)$, *lire:* $\rho''(B)$.

Page 119, ligne 11, au lieu de : zéro optique, *lire :* zéro électrique.

Page 126, ligne 18, au lieu de : localisation, *lire:* focalisation.

Page 178, équation ligne 6, lire:+ $\frac{D\ddot{E}}{D_E}\, \delta^k(D^i)$.

Page 189, note, avant-dernière ligne, lire: ...à utiliser...

Page 211, note, dernière ligne, lire : (162).

Page 212, équation ligne 6, lire : $B = T_o^{2j}$.

Page 237, ligne 7, lire : Cet appareil...

Page 247, ligne 3, lire : ... de l'ensemble des fils...

Page 255, première ligne, lire : ... L_9, L_{10} et L_{11}.

Page 263, ligne 8, au lieu de : feux, *lire :* flux.

Page 277, dernière ligne du second tableau , dernière case, au lieu de: 4 D_o , *lire :* 5 D_o .

Page 300, ligne 15, lire:... soit la somme de la précédente et d'une autre antérieure.

Page 379, référence (54), *au lieu de :* J. Sci. Instr., *lire:* Rev. Sci. Instr.

Page 382, référence (103), *au lieu de :* 50 , *lire :* 50 .

Page 383, référence (150), *au lieu de:* 256, 46, *lire:* 46, 256.

0. CHAPITRE PRELIMINAIRE

0.0. INTRODUCTION.

Le perfectionnement croissant des appareils de photo-absorptiométrie, allié à leur facilité d'emploi toujours plus grande, en fait des auxiliaires de plus en plus appréciés de l'analyste.

Ils lui sont indispensables, car les grandeurs qu'ils mesurent sont inaccessibles à ses sens. Aussi l'analyste est-il parfois entièrement dépendant de l'absorptiomètre qu'il utilise.

Le degré de confiance qu'il peut accorder aux résultats de ses mesures dépend alors uniquement de l'assurance qu'il possède du bon fonctionnement de son appareil.

La fidélité et la sensibilité sont des qualités essentielles de ces instruments que leurs utilisateurs peuvent aisément contrôler (au moins de façon semi-quantitative) par la répétition de leurs mesures.

Leur justesse, tout aussi importante, pose pour son contrôle, des problèmes d'ordre métrologique d'autant plus délicats que les appareils sont plus complexes et que, de ce fait, leurs mécanismes profonds échappent mieux à leur utilisateur. Pourtant dans ce cas, les chances de déréglage étant plus grandes, la nécessité d'un contrôle de justesse, que nous appelons un essai, est plus pressante.

0.1. POSSIBILITES ET LIMITES DE L'ANALYSE ABSORPTIOMETRIQUE.

L'importance pratique des défauts de justesse, ou, si l'on préfère, des erreurs systématiques des absorptiomètres, varie avec le genre des mesures qu'on leur demande et les applications qu'on en veut faire(133).

0.1.1. Colorimétrie.

Pour les applications analytiques les plus simples (dosage d'un corps absorbant en solution), les mesures sont généralement faites avec une lumière dont la longueur d'onde est voisine de celle d'un maximum d'absorption de la substance à doser (colorimétrie).

L'établissement d'une courbe d'étalonnage à l'aide de solutions témoins fait de l'opération une simple mesure comparative, d'où s'éliminent les erreurs systématiques d'origine instrumentale.

0.1.2. Spectrophotométrie.

Les possibilités de la spectrophotométrie autorisent des applications analytiques plus ambitieuses. En effet, la faculté de faire varier la longueur d'onde de travail permet d'effectuer, de façon presque simultanée, un nombre de mesures assez élevé ; leur contenu informationnel est assez riche pour qu'on puisse les appliquer à des dosages simultanés de plusieurs corps absorbants (72, 100, 197).

L'exploitation des résultats expérimentaux se fait alors par application des lois de l'absorptiométrie, c'est-à-dire par référence à des conditions idéales différentes de celles de leur obtention. Les mesu-

res n'étant plus comparatives, l'effet des erreurs systématiques (et, aussi, des erreurs accidentelles) peut se manifester de façon fort gênante si les systèmes d'équations à résoudre sont mal "conditionnés". Le problème de la réduction des erreurs systématiques se pose alors avec une acuité particulière.

0.2. ERREURS SYSTEMATIQUES EN SPECTROPHOTOMETRIE.

Selon leurs causes nous pourrons classer les erreurs systématiques en :

- erreurs de définition ;
- erreurs de méthode ;
- erreurs d'étalonnage.

0.2.1. Erreurs de définition.

Le résultat brut d'une mesure spectrophotométrique est le couple des valeurs de deux grandeurs :

- l'une spectrale (longueur d'onde, nombre d'ondes),
- l'autre photométrique (transmission, densité optique).

Une première source d'erreur réside dans l'insuffisante définition des grandeurs ainsi mesurées, ou des grandeurs auxiliaires intervenant dans la mesure (grandeurs activès).

En fait, il faut reconnaître que l'un des éléments du couple mesuré est une notion-limite idéale : la longueur d'onde (ou toute grandeur équivalente) représente une entité physique sans existence réelle(+).

(+) Il y a d'autres causes d'erreurs de définition. On peut ainsi mentionner l'insuffisante définition de l'épaisseur du milieu absorbant traversé, lorsque le faisceau qu'il reçoit n'est pas parallèle, que ses faces limitantes ne le sont pas non plus, ou qu'il s'y produit des réflexions parasites.

Les approximations les plus étroites du monochromatisme idéal sont formées par le rayonnement laser et par les plus fines raies d'émission. Les approximations réalisables en spectrophotométrie sont bien plus grossières : du spectre d'une source "blanche" est prélevée une petite bande de longueurs d'onde; sa largeur, non nulle, dépend du système monochromateur utilisé. Dans le cas d'un disperseur (prisme, réseau) cette "largeur spectrale" est proportionnelle à la largeur géométrique des fentes, d'où son nom général de "fente spectrale".

La nécessité d'avoir assez de lumière pour exécuter la mesure interdit de la faire très étroite. La distribution de l'énergie lumineuse en fonction des longueurs d'onde n'y est pas uniforme. Son spectre, ou "profil de bande passante" (ou "fonction de fente" ou "fonction d'appareil") présente en général une forme triangulaire ou gaussienne dont le maximum correspond, si l'appareil est exact, à la longueur d'onde nominale qu'il affiche.

Pour être comparables, les mesures faites à l'aide d'un même appareil ou d'appareils différents sur un même milieu absorbant doivent être obtenues dans les mêmes conditions de monochromatisme approché, donc avec la même fente spectrale ; mais pour les rendre exploitables, il faut parfois les corriger de l'effet de fente ou les "extrapoler à fente nulle" (2, 50, 168).

0.2.2. Erreurs de méthode.

Il y a erreur de méthode chaque fois qu'on applique à un phénomène une loi qui ne lui convient pas exactement. Ces causes de telles erreurs ne manquent pas : on en commet une en considérant comme linéaire un potentiomètre, un transducteur de signal, ou même une échelle, qui ne

l'est pas. Les erreurs systématiques de parallaxe au cours des lectures en sont aussi un exemple.

Une erreur de ce genre propre à l'absorptiométrie résulte de l'application de la loi de BEER à des solutions qui, pour des raisons d'ordre physique (113) ou chimique (interactions moléculaires, photodissociations), ne la suivent pas.

D'une façon générale, une "loi" physique étant presque toujours une approximation (ou un développement limité) de la relation effective qu'elle traduit, les erreurs de méthode sont en toute rigueur inévitables.

Heureusement, il est souvent possible de choisir des conditions expérimentales telles que leur importance soit négligeable. Il est fréquent aussi qu'elles soient compensées, ou corrigées, au cours des opérations d'étalonnage.

0.2.3. Les erreurs d'étalonnage.

Ces erreurs peuvent résulter d'une méprise sur la valeur réelle de la grandeur (ou des grandeurs) servant à l'étalonnage de l'appareil de mesure, ou même à la vérification de la chaîne de mesure dans son ensemble. Elles peuvent aussi provenir d'une erreur accidentelle survenue au cours de l'étalonnage. Dans les deux cas les résultats des mesures ultérieures seront tous entachés d'une erreur systématique que seul un réétalonnage permettra de supprimer.

Il est souvent difficile de distinguer dans la pratique les erreurs d'étalonnage des erreurs de méthode, les premières pouvant aggraver ou compenser les secondes. Il est commode de grouper sous le vocable

d'erreurs systématiques d'appareillage l'ensemble des erreurs d'étalonnage et des erreurs de méthode qui ont trait au fonctionnement des différents organes de l'appareil de mesure.

Ces erreurs sont indépendantes de l'exploitation qu'on fait des mesures qu'il fournit. Leur détermination par des essais rigoureux permet de dresser un barême de correction des mesures brutes (ou indications) de l'appareil.

0.3. VUE D'ENSEMBLE DES METHODES D'ESSAI DES ABSORPTIOMETRES.

L'évidente nécessité d'un contrôle soigneux de l'exactitude des absorptiomètres a suscité l'élaboration d'un certain nombre de méthodes d'essai, qui permettent de contrôler l'une ou l'autre de leurs deux fonctions, spectrométrique et photométrique.

De tels essais sont recommandés par divers organismes tels que National Bureau of Standards (N.B.S.)(63), ou l'American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) (3, 4). Ils sont imposés par certaines pharmacopées (Pharmacopées des Etats-Unis (188) et du Japon (94), Pharmacopée Internationale (146)).

0.3.1. Contrôle spectral.

Les méthodes de contrôle de la fonction spectrométrique sont celles qu'on peut imaginer pour la mesure d'une grandeur en pratique non composable (8, p. 16) :

- mesure directe (interférométrique) de la longueur d'onde du rayonnement issu du monochromateur ;

- étalonnage à l'aide de sources à spectre de raies ou d'absorbeurs à spectre de bandes fines ou de raies.

On ne peut guère apporter à ces méthodes que des améliorations de détail, portant sur le choix des dispositifs interférométriques ou des étalons, et nous les laisserons de côté dans ce travail.

0.3.2. Contrôle photométrique;

Les méthodes de contrôle de la fonction photométrique sont a priori plus nombreuses, puisqu'il s'agit de la mesure de grandeurs composables ((8) p. 16) : la densité optique et la transmission.

Elles comprennent donc :

- l'étalonnage absolu des appareils à l'aide d'objets ou de dispositifs de transmission déterminée par leur constitution et leur réglage ;
- leur étalonnage comparatif, à l'aide d'absorbeurs de transmission connue grâce à des mesures antérieures ;
- le contrôle de linéarité des échelles photométriques, destiné à rechercher si leurs indications se composent bien comme les grandeurs mesurées.

A- Les méthodes d'essai par étalonnage absolu sont assez variées et diffèrent par la nature du dispositif réalisant l'affaiblissement d'un faisceau dans une proportion connue. La plus courante fait appel aux secteurs de TALBOT, dont l'emploi est surtout répandu en spectrophotométrie infra-rouge. Elles font figure de méthodes de référence.

B- Les méthodes d'essai par étalonnage comparatif sont encore

plus variées, et diffèrent par la nature et la composition des milieux absorbants utilisés : verres teintés, solutions colorées diverses. Elles sont d'un assez large emploi dans les domaines visible et ultra-violet.

Divers étalons de transmissions ont été étudiés et sont recommandés par les auteurs de revues générales et traités d'absorptiométrie (26, 111, 120) et par les organismes de normalisation (N.B.S., A.S.T.M.) (63, 4).

L'essai des spectrophotomètres à l'aide de solutions-étalons est aussi prescrit dans les pharmacopées citées plus haut.

C- Les contrôles de linéarité sont également susceptibles de multiples réalisations. Le procédé le plus répandu consiste à vérifier la loi de BEER, fondamentale en absorptiométrie, pour des solutions de concentrations variées en un même corps absorbant.

D'autres méthodes sont possibles qui, à la différence des précédentes, ne font pas intervenir de mesures physiques autres que celles de l'absorption. A notre avis, elles présentent sur elles l'avantage de réduire, sinon le nombre, du moins la diversité des causes d'erreur. Ces dernières méthodes sont peu nombreuses. Dues principalement à ELSTER et GEITEL (56, 56 bis), BUCHMULLER et KÖNIG (32), et enfin FLEURY (61), elles ont été élaborées pour l'étude des récepteurs photoélectriques. A notre connaissance, il n'en a été fait qu'une seule application à l'essai et à la correction des absorptiomètres ; elle est due à REULE (154). Il est vrai que l'encombrement de l'appareillage nécessaire rend une telle application difficile. Cependant, au terme d'une étude théorique des méthodes actuelles d'essai photométrique des absorptiomètres, il nous est apparu que, dans leur principe, les méthodes de cette catégorie pourraient soutenir la comparaison avec les procédés d'étalonnage absolu, et dans

certains cas leur être préférées par les utilisateurs de spectrophotomètres.

0.4. OBJET DU PRESENT TRAVAIL.

Nous nous sommes donc attaché à développer une méthode de ce groupe, expressément conçue en vue de l'essai de linéarité des absorptiomètres, et dont la mise en oeuvre ne soulève pas de problèmes d'appareillage.

Un essai de linéarité, complété par la mesure d'un unique étalon de transmission, permet la rectification de l'ensemble de l'échelle. Nous avons donc recherché le principe et effectué la construction d'un étalon absolu de transmission simple, maniable, et particulièrement adapté à l'essai des absorptiomètres.

PREMIERE PARTIE

GENERALITES SUR L'ABSORPTIOMETRIE

1.0. INTRODUCTION

Avant d'aborder l'objet même de ce travail, il convient de préciser exactement le problème auquel il tente d'apporter une solution : il s'agit de rechercher et corriger les erreurs systématiques de linéarité et de justesse des absorptiomètres.

Nous devons donc tout d'abord situer les diverses causes d'erreur en absorptiométrie, et pour cela, il est nécessaire de rappeler brièvement les notions fondamentales, théoriques et pratiques, de cette discipline analytique.

Nous envisagerons donc successivement :

1 - ses grandeurs et lois fondamentales ;

2 - les principes de ses méthodes de mesure ;

3 - Les problèmes instrumentaux que soulève leur mise en oeuvre et les solutions qui leur ont été apportées ;

4 - enfin, l'influence des facteurs instrumentaux sur leurs résultats.

Ces divers points sont étudiés en détail dans nombre de revues d'ensemble ou d'articles de traités. Les références que nous donnons à propos de chacun d'eux, bien que non exhaustives, permettent d'approfondir l'étude de ces questions générales.

1.1. CHAPITRE PREMIER

DEFINITIONS ET LOIS FONDAMENTALES

1.1.1. GRANDEURS ABSORPTIOMETRIQUES.

L'absorptiométrie est la discipline photométrique qui a pour objet la description quantitative de l'absorption de la lumière par les milieux transparents.

Plus précisément, $\phi_0(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ étant les valeurs du flux énergétique d'un faisceau lumineux de longueur d'onde avant et après traversée d'un milieu matériel, l'absorption de la lumière par ce milieu est décrite par le rapport $\frac{\phi(\lambda)}{\phi_0(\lambda)}$, inférieur ou au plus égal à l'unité.

Pour le milieu et la longueur d'onde considérés (nous supprimons λ pour alléger l'écriture), on définit alors les grandeurs suivantes:

- la <u>transmission</u> T (Durchlässigkeit):

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} ;$$

- l'<u>opacité</u> O (+):

$$O = \frac{1}{T} = \frac{\phi_0}{\phi} ;$$

(+) Cette grandeur est surtout utilisée en densitométrie.

- l'absorption A (Absorptionsgrad) (+) :

$$A = 1 - \frac{\phi}{\phi_o} = 1 - T \ ;$$

- l'extinction naturelle E_n (natürliche Extinktion) :

$$E_n = \ln \frac{\phi_o}{\phi} = \ln \frac{1}{T} = - \ln T$$

- la densité optique D, ou extinction décimale (dekadische Extinktion) :

$$D = E_{10} = \log \frac{\phi_o}{\phi} = \log \frac{1}{T} = - \log T.$$

La nomenclature reste assez confuse malgré diverses mises au point (25, 26, 136, 137, 141).Les définitions précédentes, couramment admises dans les pays de langue française et de langue allemande, sont celles retenues par KORTÜM ((111), p.19-21) et LATARJET (118).

Dans les pays de langue anglaise se sont imposés les termes "transmittance" et "absorbance" dont les dernières propositions de normes de l'A.S.T.M. (4) précisent la signification, non sans laisser subsister une légère ambiguïté :

- le mot "transmittance" (T) est utilisé pour "relative transmittance", qui désigne le rapport du flux transmis par le milieu considéré au flux transmis par un milieu de référence. Il est donc pratiquement équivalent à "transmission relative".

Dans le cas d'un fluide contenu dans une cuve, la transmittance est le rapport des flux transmis par les ensembles (cuve + fluide) et (cuve + fluide de référence).

- le mot "absorbance" (A) désigne le cologarithme déci-

(+) terme presque inusité.

mal de la transmittance relative.

Dans le cas où le fluide est une solution, l'absorbance décrit l'absorption due aux solutés, déduction faite de l'effet des pertes par réflexion sur les parois de la cuve, de leur absorption propre et de celle du solvant.

Les termes précédents ne sont donc pas synonymes de "transmission" et de "densité optique". Si l'on réserve les derniers pour désigner l'effet global d'un absorbeur dans son ensemble (par exemple : cuve + solvant + soluté), les termes "transmittance" et "absorbance" apportent au vocabulaire français la notion d'un effet d'absorption dû à chaque corps dissous (+).

Pour nous conformer à l'usage encore le plus répandu en France, et comme nous considèrerons presque toujours les absorbeurs dans leur ensemble, nous emploierons toujours les appellations "transmission" et "densité optique" avec leurs symboles T, D.

1.1.2. LOIS FONDAMENTALES

Nous nous bornerons à donner de ces lois une formulation simple qui sera largement suffisante pour la suite de ce travail. En revanche nous préciserons soigneusement les hypothèses qui conditionnent leur validité.

Rappelons seulement que ces lois sont dues à BOUGUER (21),

(+) Etymologiquement et phonétiquement admissible, la désinence commune de ces noms peut, d'un point de vue sémantique, prêter à discussion, car les grandeurs qu'ils désignent suivent des lois de composition différentes.

LAMBERT (117), BERNARD (13) et BEER (12), et que la distinction traditionnelle en loi de LAMBERT et loi de BEER est passablement arbitraire (128). Nous l'adopterons cependant, pour nous conformer à l'usage.

1.1.2.1. Loi de LAMBERT

Soit un faisceau parallèle d'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ. Faisons-lui traverser une suite de lames à faces parallèles planes, $L_1, \ldots, L_i, \ldots, L_n$ homogènes et isotropes, non fluorescentes, et ayant toutes pour même indice celui du milieu transparent qui les baigne. Dans ces conditions, les réflexions sur leurs faces sont nulles, conformément aux lois de FRESNEL, et l'affaiblissement du flux du faisceau n'est dû qu'au phénomène de l'absorption.

Selon la loi de LAMBERT, la transmission de l'ensemble des lames est, pour la radiation considérée :

(1) $$T(\lambda) = 10^{-\Sigma K_i(\lambda) d_i},$$

où d_i est le chemin optique du faisceau dans la i-ème lame et $k_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption (de kadischer Extinktionsmodul , absorbance index) de cette lame pour la longueur d'onde λ.

La relation (1) peut encore s'écrire :

(1') $$T(\lambda) = T_1(\lambda)\, T_2(\lambda) \cdot \ldots \cdot T_i(\lambda) \cdot \ldots \cdot T_n(\lambda),$$

où

$$T_i(\lambda) = 10^{-K_i(\lambda) d_i}$$

est la transmission de la i-ème lame.

Si on la met sous forme logarithmique, cette relation devient:

$$D(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} K_i(\lambda) d_i \quad , \tag{2}$$

et la relation (2) peut s'écrire :

$$D(\lambda) = D_1(\lambda) + D_2(\lambda) + \ldots + D_i(\lambda) + \ldots + D_n(\lambda), \tag{2'}$$

où

$$D_i(\lambda) = K_i(\lambda) d_i$$

est la densité optique de la i-ème lame.

1.1.2.2. Loi de BEER

Considérons l'effet d'une seule des lames précédentes, dont nous supprimons l'indice pour alléger l'écriture (et parce qu'il est dépourvu d'intérêt).

Si son milieu constitutif est formé des corps $S_1, \ldots, S_j, \ldots, S_p$ dont les interactions chimiques ou physico-chimiques ne dépendent pas de leurs concentrations $c_1, \ldots, c_j, \ldots, c_p$, le coefficient d'absorption K de cette lame est donné par la loi de BEER :

$$K(\lambda) = \sum_{j=1}^{p} k_j c_j \quad . \tag{3}$$

Le coefficient k_j est dit coefficient d'extinction (26) (dekadischer Extinktions koeffizient, absorptivity) de la j-ème substance pour la radiation considérée. L'appellation et le symbole des coefficients d'extinction varie avec les unités adoptées pour les longueurs

des chemins optiques et les concentrations (voir Codex 1965, pp. 1495-1497)(+).

Le chemin optique du faisceau dans la lame est égal à son épaisseur e si l'incidence est normale. Si l'on porte alors l'expression (3) dans les relations (1) et (2) écrites pour une seule lame, on obtient les expressions habituelles de la loi de BEER-LAMBERT pour un mélange de corps :

$$T(\lambda) = 10^{-e \sum k_j c_j} \quad , \tag{4}$$

$$D(\lambda) = e \sum_{j=1}^{p} k_j c_j \quad . \tag{5}$$

La relation (4) peut aussi s'écrire :

$$T(\lambda) = T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \cdot \ldots \cdot T_j(\lambda) \cdot \ldots \cdot T_p(\lambda) \quad , \tag{4'}$$

où

$$T_j(\lambda) = 10^{-e k_j(\lambda) c_j}$$

est la transmission due au j-ème constituant de la lame, c'est-à-dire sa "transmittance".

De façon analogue, la relation (5) peut s'écrire :

$$D(\lambda) = D_1(\lambda) + D_2(\lambda) + \ldots + D_j(\lambda) + \ldots + D_p(\lambda), \tag{5'}$$

où

$$D_j(\lambda) = e k_j(\lambda) \, c_j$$

est la densité optique, ou "l'absorbance", de ce constituant.

(+) Le Codex 1965 fait la distinction entre coefficients d'absorption et coefficients d'extinction. Rappelons que lorsque les concentrations sont exprimées en molarité et les longueurs en centimètres, les coefficients d'extinction molaires ont pour symbole habituel ε (4, 26).

S'il n'y a qu'une lame et un seul corps absorbant la loi de BEER-LAMBERT s'écrit (33) :

$$T(\lambda) = 10^{-ek\,(\lambda)c} \;;$$

$$D(\lambda) = ek(\lambda)c \quad .$$

1.1.2.3. Conditions de validité de ces lois.

Des écarts de la loi de BEER-LAMBERT peuvent se manifester si les conditions citées plus haut ne sont pas toutes réunies, ce qui est habituel.

Les conditions relevant de l'optique géométrique sont difficiles à réaliser. Il est certain qu'on ne peut parler de chemin optique pour le faisceau que s'il est parfaitement parallèle et si les lames le sont aussi ((96) p.267). Les pertes de lumière par réflexion sont rendues inévitables par le fait que les indices des milieux traversés par le faisceau ne peuvent être tous égaux ((96), ibid., (85), p. 79 sq.). Elles sont minimales lorsque l'incidence est normale (+).

Les conditions relevant de l'optique physique sont des conditions limites. On ne connaît pas de rayonnement absolument monochromatique. De l'effet du polychromatisme de la lumière utilisée peuvent résulter d'apparentes exceptions à la loi BEER-LAMBERT dont maintes études théoriques et expérimentales (69, 78, 160, 180) ont rendu compte.

Enfin les conditions relatives aux corps absorbants sont des

(+) Il convient de remarquer que l'effet des pertes par réflexion ne réduit la validité de la loi de BEER que si les variations de concentration des corps absorbants dissous modifient sensiblement l'indice de réfraction de la solution ((85) p.79 sq., 203).

conditions idéales. Toute substance est en interaction au moins physico-chimique avec les corps susceptibles de former avec elle des mélanges homogènes et les effets qui en résultent dépendent de leur concentrations respectives.

Il est vrai que la disparité des proportions d'un unique corps dissous et de son solvant peut rendre ces effets sensiblement proportionnels à la concentration du premier. L'effet de ces interactions sur l'absorption de la lumière serait alors représentable par une modification permanente de la valeur des coefficients d'extinction $k(\lambda)$; elles ne restreindraient donc pas la validité de la loi de BEER. Mais, même dans ce cas, il reste l'action des propres molécules du soluté les unes sur les autres, dont l'effet varie avec la concentration de façon en règle non proportionnelle (126). La loi de BEER ne sera suivie que si l'approximation de cet effet peut être limitée au premier ordre. Par conséquent, sa validité se borne au domaine des faibles concentrations de soluté.

Ainsi, étant donné leur caractère de lois-limites, les lois fondamentales de l'absorptiométrie ne sont sensiblement vérifiées que si les effets nuisibles de conditions forcément incorrectes sont réduits à un taux négligeable.

1.2. CHAPITRE SECOND

PRINCIPE DES MESURES ABSORPTIOMETRIQUES

Une mesure d'absorption lumineuse par un milieu matériel (ou "absorbeur") nécessite la comparaison des flux ϕ ("de mesure") et de ϕ_o ("de référence") considérés dans la section 1.1.1. Cela requiert deux opérations photométriques, qu'il est possible d'effectuer :

- successivement sur un même faisceau ayant ou n'ayant pas traversé l'absorbeur (mesure en "simple faisceau" ou par substitution) ;
- simultanément sur deux faisceaux identiques, dont l'un traverse l'absorbeur (faisceau "de mesure") et l'autre (faisceau "de référence") ne le traverse pas (mesure en "double faisceau").

Le faisceau (ou chacun des faisceaux) est dirigé sur un récepteur photosensible dont la réponse R, qui est une grandeur mesurable, dépend du flux ϕ ou de l'éclairage $Q = \phi \cdot t$ qu'il reçoit pendant le temps d'illumination t.

Si la réponse R est proportionnelle au flux ϕ ou à l'éclairage Q (et dans ce cas, pour une même durée d'illumination) la transmis-

sion T de l'absorbeur est égale au rapport $\frac{R}{R_o}$ car on a l'égalité :

$$\frac{R}{R_o} = \frac{\phi}{\phi_o}$$

Dans le cas contraire, la comparaison des deux flux se fait en atténuant le plus intense ϕ_o, ou en réduisant sa durée d'illumination, dans une proportion α exactement connue et telle que les réponses, donc les flux ou les éclairages, soient les mêmes pour les deux faisceaux. Dans ces conditions on aura l'égalité :

$$T = \alpha \ .$$

Les appareils destinés à ces déterminations sont des absorptiomètres, souvent appelés (et parfois improprement) photomètres, spectrophotomètres, spectrocolorimètres, spectromètres, etc....

1.3. CHAPITRE TROISIEME

PROBLEMES INSTRUMENTAUX

La variété des absorptiomètres existants tient à plusieurs causes, dont les principales sont :

- la diversité des dispositifs susceptibles de mettre en application les principes que nous avons rappelés ;
- les caractéristiques des différents récepteurs photosensibles ;
- la multiplicité des conditions d'utilisation que peuvent imposer la nature du rayonnement absorbé et la destination de l'appareil.

Nous supposons dans ce qui suit le rayonnement monochromatique, ne voulant pas entrer ici dans le détail des procédés qui permettent de l'obtenir ni traiter de l'influence du monochromatisme approché sur les mesures photométriques.

D'une façon sans doute un peu artificielle, nous classerons les problèmes d'instrumentation absorptiométrique en cinq groupes :

1 - problèmes posés par l'égalisation des flux initiaux ;
2 - problèmes posés par la double réception du rayonnement ;
3 - problème de la comparaison des énergies radiantes ;
4 - problème de l'atténuation d'un faisceau dans les appareils

à zéro optique ;

5 - questions relatives à l'affichage de la mesure.

1.3.1. EGALISATION DES FLUX INITIAUX.

Il est nécessaire que les flux initiaux aient la même valeur lors des deux opérations de la mesure absorptiométrique.

1.3.1.1. Cas des mesures en simple faisceau.

La réalisation de cette condition présente une difficulté en raison de l'incertaine stabilité des sources de rayonnement, qui interdit d'effectuer les deux opérations en des temps très éloignés. Il faut donc vérifier que la brillance de la source n'a pas variée dans leur intervalle. Une présomption est acquise dans ce sens si les deux déterminations du flux de référence (ou flux initial) ϕ_o, précédant et suivant celle du flux transmis ϕ, donnent le même résultat ("test source"), voir (147).

Un excellent palliatif, adopté sur certains appareils en général bon marché (+) consiste à remplacer les mesures absolues des flux ϕ_o et ϕ par des mesures relatives, c'est-à-dire par la mesure de leurs rapports $\rho_o = \frac{\phi_o}{\phi_1}$, $\rho_1 = \frac{\phi}{\phi_1}$ au flux ϕ_1 d'un deuxième faisceau qu'un photorécepteur auxiliaire reçoit de la même source.

Ces rapports étant indépendants des fluctuations de la source, celles-ci sont sans influence sur la transmission apparente de l'absorbeur soumis à la mesure :

(+) photomètre tricellule JOBIN et YVON, par exemple.

$$\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\phi / \phi_1}{\phi_o / \phi_1} = \frac{\phi}{\phi_o} = T .$$

Nous appellerons les appareils de ce type des "appareils à simple faisceau et faisceau auxiliaire". Ce sont en réalité des appareils à double faisceau ne permettant pas d'intercaler d'absorbeurs sur le faisceau auxiliaire.

1.3.1.2. Cas des mesures en double faisceau.

Ces mesures suppriment les inconvénients découlant de l'instabilité de la source, puisque le rapport des flux ϕ_o et ϕ forme l'objet immédiat de la mesure.

En revanche, elles demandent la formation de deux faisceaux ayant exactement même intensité. Ces faisceaux peuvent être obtenus par division dans l'espace ou dans le temps du rayonnement d'une même source.

A) Division dans l'espace.

Les deux faisceaux peuvent être obtenus par dédoublement d'un faisceau initial :

- soit par une lame semi-transparente ou un prisme de WOLLASTON (+),
- soit par deux séries de petits miroirs fixes qui le dissocient en deux séries de pinceaux (++).

C'est un procédé utilisé pour les spectrophotomètres du domaine visible-u.v. dont le monochromateur disperse le faisceau initial avant division et où les absorbeurs ne reçoivent qu'un rayonnement quasi-mono-

(+) spectrophotomètre GENERAL ELECTRIC de HARDY (77, 77 bis).

(++) par exemple appareil BAUSCH et LOMB 505.

chromatique (+), (voir à titre d'exemple fig. 1, chap. 5.3).

Sur les spectrophotomètres du domaine infra-rouge au contraire, les absorbeurs sont traversés par le rayonnement total, avant dispersion (++), (voir fig. 1, chap. 5.4). Les deux faisceaux y sont d'ordinaire formés directement à partir de la source même (supposée symétrique) dans deux directions différentes. Il y sont aussi séparés dans le temps par une occultation alternative avant d'être réunis géométriquement et soumis à la dispersion.

C'est par un processus analogue que sont formés les faisceaux des colorimètres genre DUBOSCQ.

B) Division dans le temps.

Cette division est obtenue en faisant suivre au faisceau initial, alternativement et durant des temps égaux, deux trajets différents mais de même longueur (102).

L'alternance, obtenue par le jeu de miroirs mobiles tournants(+++) ou vibrants (++++) est assez rapide pour que brillance de la source ne puisse varier sensiblement pendant une période.

Quel que soit le mode de division, on peut toujours parfaire l'égalité des flux initiaux sur les deux trajets grâce à un atténuateur réglable (dit "de tarage") placé sur l'un d'eux. L'égalité correspond à une élongation nulle de l'index de mesure de l'appareil.

(+) On peut craindre en effet que l'absorption prolongée du rayonnement total d'une source ultra-violette de haute énergie quantique n'altère ou ne détruise les absorbeurs par réactions photochimique.

(++) Etant donné que le rayonnement infra-rouge absorbé se transforme finalement en chaleur, il est nécessaire de conserver les absorbeurs sous une irradiation constante pour maintenir leur température stable.

(+++) par exemple appareils BECKMAN DK, LERES T2D, JOUAN Graphi-Spectral.

(++++) par exemple appareil BECKMAN DB.

1.3.2. DOUBLE RECEPTION DU RAYONNEMENT.

Lors des deux opérations de la mesure le rayonnement peut être reçu simultanément par un même récepteur ou par deux récepteurs, ou successivement par un même récepteur. Ce mode de réception dépend du mode de division des faisceaux.

1.3.2.1. *Réception simultanée sur un même récepteur.*

Les deux faisceaux y forment côte-à-côte deux images de même étendue dont les luminances ou les éclairages sont comparés.

C'est le cas de la plaque photographique et de l'oeil. Pour ce dernier, la comparaison se limite à l'appréciation de l'égalité des luminances. Elle peut être très sensible à condition que les images soient contiguës, sans frontière commune obscure (121), parfaitement symétriques l'une de l'autre (183), et assez petites pour être toutes les deux situées sur la fovea (+).

1.3.2.2. *Réception simultanée sur deux récepteurs.*

Cette solution s'impose logiquement lorsque les faisceaux ont été séparés dans l'espace après traversée du monochromateur (appareils u.v.-visibles cités au paragraphe 1.3.1.2 A). Il y a un photorécepteur pour chaque faisceau.

Les deux récepteurs doivent être aussi semblables que possible. L'appariement de deux cellules photoélectriques de même modèle

(+) Exemple : colorimètre DUBOSCQ.

demande un choix sévère et n'est jamais parfait. En outre un vieillissement inégal peut introduire entre elles quelques différences de sensibilité. On prévoit donc un réglage électrique destiné à compenser l'assymétrie des récepteurs, qui peut d'ailleurs varier dans l'étendue du domaine spectral de l'appareil.

Une telle solution est donc adoptée uniquement sur des appareils coûteux, à hautes performances (+), où le prix d'un dispositif permettant une compensation poussée n'est pas prohibitif.

1.3.2.3. Réception successive sur un même récepteur.

Cette solution est évidemment la plus naturelle si les deux faisceaux sont séparés dans le temps.

C'est donc le mode de réception des appareils à simple faisceau. Il présente l'inconvénient d'exiger que, tout comme la brillance de la source (plus encore, même), la sensibilité du photorécepteur reste constante d'une mesure à l'autre. En particulier, son illumination par le premier flux doit être sans influence sur sa réponse au second. En effet, si l'on dispose d'artifices permettant de pallier l'instabilité de la source (par exemple celui que nous avons signalé au paragraphe 1.3.1.1), on est dépourvu de moyens de remédier à une variation incontrôlable de la sensibilité du récepteur.

Naturellement cette solution se rencontre aussi sur les appareils à double faisceau cités au paragraphe 1.3.1.2 B.

Les deux faisceaux sont reçus sous la même incidence. Leur

(+) par exemple modèles CARY 11, 14, 15, OPTICA CF 4R, PERKIN-ELMER 350 etc.

alternance est répétée à une fréquence assez élevée pour que les variations de brillance de la source soient négligeables durant chaque période, assez basse cependant pour qu'un papillottage soit sensible si les flux ne sont pas égaux. L'oeil peut être utilisé de cette façon uniquement pour rechercher une égalité de flux : on reconnaît là le principe des premiers photomètres à scintillation ou papillottage (14).

Ici les principaux inconvénients sont les complications, optique et mécanique, du dispositif alternant et, dans le cas d'un récepteur photoélectrique, la nécessité d'une commutation rapide des circuits d'amplification.

1.3.3. COMPARAISON DES ENERGIES RADIANTES.

Ici se pose le problème de la comparaison des réponses R_o, R du ou des récepteurs aux flux ϕ_o, ϕ ou aux éclairages correspondants. Les solutions possibles varient suivant la nature du récepteur.

1.3.3.1. Récepteurs photosensibles.

Au nombre des photorécepteurs utilisables en absorptiométrie figurent l'oeil, l'émulsion photographique, les cellules photoélectriques et les thermocouples. Nous laisserons de côté les récepteurs d'emploi très particulier tels que celui de GOLAY.

A. L'oeil a pour réponse une sensation, évidemment non mesurable à proprement parler. Les déterminations des physiologistes sont en plus ou moins bon accord avec la "loi" générale de WEBER-FECHNER, selon laquelle la sensation est fonction linéaire du logarithme de l'excitation (+).

(+) voir à ce sujet la discussion de LEGRAND ((122) pp. 260-278).

La sensation dépend en outre :

- de la longueur d'onde de la lumière reçue si elle est monochromatique, de sa couleur si elle ne l'est pas ;
- de l'état d'adaptation ou de fatigue de l'oeil et du contraste de l'image qu'il observe ;
- des dispositions relatives de la pupille et du faisceau qui la traverse, ou plutôt sans doute de l'incidence des rayons sur la rétine (effet STILES-CRAWFORD (174 , 175, 176, 177) ;
- de la zone rétinienne illuminée, et enfin
- du caractère continu ou intermittent de l'illumination.

Une illumination intermittente de fréquence assez grande donne l'impression d'être continue et d'intensité égale à la moyenne temporelle du flux reçu. C'est la loi de TALBOT (181) dont l'exactitude a été vérifiée pour l'oeil avec une excellente précision (103, 68).

B. L'émulsion photographique a pour réponse une densité superficielle d'argent réduit (après développement), c'est-à-dire un noircissement exprimé en densité optique de la plaque, que l'on détermine par microdensitométrage (+).

Selon la loi de réciprocité de BUNSEN et ROSCOE (33 bis), cette densité optique serait uniquement fonction du logarithme de la quantité d'éclairement ou lumination L reçue par l'unité de surface de la plaque :

$$L = Et = \frac{\phi}{s} t ,$$

(s = surface de la plaque, t = temps d'exposition).

En fait la loi de réciprocité est approchée, car la durée d'illumination t n'est pas indifférente (SCHWARZCHILD (167, 167 bis)). Par

(+) Sur les erreurs dues à cette opération voir (97).

suite la loi de TALBOT est valable seulement pour des fréquences d'intermittence assez grandes, supérieures à une fréquence critique variable avec la rapidité de l'émulsion (198). Pour des fréquences plus faibles, le noircissement est inférieur à celui prévu par cette loi : c'est l'effet d'intermittence (164, 199).

C. Les cellules photoélectriques, (photorésistantes ou photoémissives) et les thermocouples ont des réponses qui peuvent toujours prendre la forme :

- soit d'une intensité de courant dans un certain circuit ;
- soit d'une différence de potentiel aux bornes d'une certaine résistance.

D'une façon générale la réponse d'un récepteur photoélectrique dépend :

- du flux reçu et, s'il est discontinu, de sa fréquence d'interruption ;
- de la longueur d'onde de la lumière (de son spectre si elle est polychromatique), de son état de polarisation et de ses conditions d'incidence sur la surface photosensible ;
- des tensions appliquées à ses bornes ou à ses électrodes.

Comme l'oeil, ces récepteurs présentent des phénomènes d'accoutumance et de fatigue. En cas d'éclairement intermittent de période très inférieure à la constante de temps de l'ensemble formé par le récepteur et son circuit électrique, on mesure une intensité moyenne qui dépend du flux moyen reçu.

Cette intensité moyenne est proportionnelle au flux moyen (autrement dit, le photorécepteur suit la loi de TALBOT) si sa réponse est linéaire en régime permanent (60).

Les cellules photoémissives à vide et les photomultiplicateurs devraient en principe satisfaire à cette condition et suivre cette loi tant qu'ils ne sont pas "saturés" (22, 135, 171), mais en réalité on rencontre la proportionnalité avec une précision satisfaisante (0,1 %) uniquement chez certains exemplaires spécialement sélectionnés et cela quelqu'en soit le type (47). Les écarts des autres peuvent, selon KORTUM ((111) p. 171 sq.) atteindre 40 pour cent (+).

Les cellules à gaz et plus encore les cellules photorésistantes et les phototransistors ont des réponses non-linéaires (++) et ne suivent pas la loi de TALBOT ((111), ibid.). Il en est de même de diverses cellules utilisables dans le domaine infra-rouge (119).

1.3.3.2. Utilisation des photorécepteurs.

La réponse de chaque récepteur détermine son mode d'utilisation. Sans entrer dans les détails, on peut distinguer trois types de montages :

- à déviation,
- à zéro électrique,
- à compensation ou zéro optique.

A - Le montage à déviation est applicable aux récepteurs linéaires utilisés en simple faisceau. Les valeurs des réponses R_0, R sont lues directement ou après détection convenable (par exemple microdensitométrage de l'émulsion photographique dans la portion rectiligne de sa caractéristique).

(+)La courbe de fonctionnement de ces récepteurs dépend en outre de la longueur d'onde de la lumière utilisée((111) ibid.).

(++) Déduction faite d'un courant d'obscurité (dark current), la réponse d'une cellule à gaz varie comme une certaine puissance du flux qu'elle reçoit (36, 108, 109, 172).

Les mesures galvanométriques sont effectuées d'ordinaire après amplification électronique qui doit être linéaire et constante dans le temps. Le souci de la stabilité conduit à utiliser des amplificateurs à courant alternatif, pratiquement dépourvus de dérive. Dans ce but on module le faisceau lumineux à une cadence rapide au moyen d'un secteur tournant ("chopper").

B - Le montage à zéro électrique est applicable aux récepteurs linéaires utilisés :

- soit en simple faisceau avec faisceau et récepteur auxiliaires et opposition des deux photocourants ;
- soit en simple faisceau avec opposition du photocourant et d'un courant non photoélectrique d'intensité constante ;
- soit en double faisceau.

Les courants sont opposés dans un dispositif potentiométrique (éventuellement asservi) solidaire de l'index d'affichage, soit avant, soit après amplification. La première solution permet l'utilisation d'un amplificateur non linéaire : le plus intense des photocourants est affaibli dans le rapport $\frac{R}{R_0}$ de sorte que seul est amplifié le courant de balance, nul à l'équilibre.

Les potentiomètres ordinairement utilisés sont linéaires ou logarithmiques. Les premiers peuvent être d'une très grande exactitude car on dispose pour leur construction de fils calibrés avec une excellente précision. Les seconds sont à priori sujets à caution car la forme du noyau sur lequel est bobiné le fil est difficile à réaliser avec l'exactitude voulue ((10) p. 152).

C - Le montage à compensation ou zéro optique est applicable à tous les récepteurs utilisés en double faisceau, en particulier à l'oeil (qui ne peut donner qu'un jugement d'égalité de luminance) et aux récep-

teurs non linéaires. L'exactitude de la mesure photométrique est celle de l'atténuation apportée au faisceau de référence par le système affaiblisseur. Celui-ci doit donc être calculé et réalisé, et la marche des rayons connue, avec une extrême précision.

Comme nous allons le voir, aucun des nombreux dispositifs proposés n'est entièrement satisfaisant.

1.3.4. ATTENUATION D'UN FAISCEAU DANS LES APPAREILS A ZERO OPTIQUE.

Les systèmes atténuateurs sont généralement placés au niveau d'une pupille du système optique ou sur une portion parallèle du faisceau, mais ce n'est pas toujours indispensable. On peut les classer en fonction des caractéristiques de l'atténuation produite. Nous distinguerons ainsi :

a) les diaphragmes qui produisent une atténuation continue dans le temps mais non uniforme dans l'espace ;

b) les interrupteurs périodiques qui opèrent une atténuation uniforme dans l'espace et discontinue dans le temps ;

c) les atténuateurs homogènes, dont l'effet est uniforme dans l'espace et continu dans le temps.

1.3.4.1. Les diaphragmes.

Ces dispositifs réduisent la section droite du faisceau de référence. Il en existe une grande variété :

- grilles, persiennes (+) ou peignes mobiles (++) ;

(+) par exemple Graphi-Spectral et Super-Spectral JOUAN.

(++) spectrophotomètres infra-rouges BECKMAN, PERKIN-ELMER, UNICAM.

- diaphragmes iris, à oeillette carrée ou à guillotine (+)

L'atténuation résultante est fonction de leur configuration géométrique et de celle du faisceau.

Un premier défaut des diaphragmes est donc le risque d'inexactitude de leur contour ((10), p.150 sq., (84, 168, 200)) :

- soit par défaut de construction ;
- soit par détérioration accidentelle ;
- soit par une altération ou un empoussiérage de leur surface.

Le second défaut est aussi important : la densité de flux dans la section du faisceau doit être uniforme **afin que le pourcentage** d'atténuation varie linéairement avec la fraction occultée(++). Pour que ce pourcentage soit connu avec exactitude, il faut en outre que le contour de cette section soit parfaitement déterminée.

1.3.4.2. Les interrupteurs périodiques du faisceau.

Il s'agit de secteurs, pales ou cylindres ajourés tournants et d'angle opaque variable. Si cet angle est $2\pi\alpha$, le faisceau de référence est interrompu pendant une fraction α du temps. Le rythme doit être assez rapide pour que le récepteur (s'il est linéaire(60)) suive la loi de TALBOT.

Ces dispositifs posent des problèmes mécaniques délicats. Bien

(+) appareils PULFRICH, PERKIN-ELMER 125 et 225, LEITZ IR III.

(++) Si elle ne l'est pas, l'inégale répartition de la lumière intervient d'autant moins que le faisceau est plus finement divisé par l'atténuateur. Une autre possibilité de réduction de cet effet réside dans l'emploi d'un diaphragme rotatif dérivé du secteur de POOL (148, 171, 184).

qu'ayant servi pour de nombreuses mesures de laboratoire (11, 54, 91, 92, 107, 156, 173), ils ne paraissent pas avoir été largement utilisés sur les appareils au commerce, excepté la variante ingénieuse que constitue le secteur logarithmique (+).

Lorsque la source lumineuse est alimentée en courant alternatif ou lorsqu'il faut moduler le faisceau pour l'amplification ultérieure du photocourant, on peut craindre des phénomènes de battement avec la source ou le modulateur (143), et une variation du gain de l'amplificateur avec la forme du signal lumineux (et de la réponse qui en résulte).

1.3.4.3. Les atténuateurs homogènes.

Dans certains domaines spectraux (visible, proche u.v. et proche i.r.) on a souvent recours à des absorbeurs réglables tels que :

- les coins gris : filtres neutres d'épaisseur continûment variable, obéissant à la loi de LAMBERT (++) ;
- les systèmes polariseur-analyseur (+++) donnant une atténuation qui suit la loi de MALUS (129, 155, 171) ; diverses combinaisons ont été proposées (134) (en particulier des systèmes à deux prismes et une lame biréfringente (31))pour maintenir invariant le plan de polarisation de la lumière arrivant sur le photorécepteur, qui est généralement sensible à son orientation (24, 109).

Il est malheureusement difficile d'assurer la neutralité parfaite des verres gris et d'aligner correctement les prismes polarisants (31, 55, 60, 112, 171, 182). En outre, par suite de l'importance de la lumière diffusée (60, 115, 171), ces deux types d'absorbeurs n'ont pas

(+) colorimètre BONNET-MAURY (18) (JOUAN constructeur), absorptiomètre SPEKKER (HILGER et WATTS constructeur) ((6) p.271 sq., (186)).

(++) appareils JEAN et CONSTANT (PROLABO constructeur), Tricellule JOBIN et YVON.

(+++) appareil de HARDY(77,77bis)(GENERAL ELECTRIC) ; appareil KONIG-MARTENS (129, 130).

un comportement idéal. Etant donnée la facilité de leur emploi, les coins gris sont cependant très utilisés pour les appareils bon marché (+).

On trouvera dans l'ouvrage de KORTUM (111) un exposé très complet de toutes les techniques envisagées tant dans cette section que dans la précédente.

1.3.5. AFFICHAGE DE LA MESURE.

Le processus de la mesure absorptiométrique s'achève par son affichage, c'est-à-dire ordinairement par le déplacement d'un index sur une échelle (++).

1.3.5.1. Nature de l'échelle.

L'échelle est graduée en unités de la première ou de la dernière des grandeurs physiques de la chaîne de mesure.

Dans le premier cas, la graduation est :

- en transmission, (le plus souvent exprimée en pourcentage de 0 à 100), ou bien
- en densité optique (dans ce cas l'étendue de l'échelle est de une ou deux "unités", rarement plus).

C'est le cas de la plupart des appareils du commerce. En général les échelles de transmission sont linéaires. Celles de densité optique le sont plus rarement : fréquemment les graduations en densité optique sont situées sur une échelle linéaire en transmission, en re-

---

(+) électrocolorimètre tricellule JOBIN et YVON, Spectrophotomètre JEAN et CONSTANT.

(++)Cependant des dispositifs d'affichage numérique ("digital") commencent à se répandre sur le marché.

gard des transmissions correspondantes. Il existe cependant des échelles linéaires de densité optique (+) et même des appareils pourvus de deux échelles linéaires, l'une en T, l'autre en D (++).

Dans le second cas, la dernière grandeur de la chaîne de mesure est par exemple une intensité, une longueur, ou un angle de rotation.

Cela se rencontre dans les appareils expérimentaux ou des colorimètres très simples du genre DUBOSCQ. La transmission ou la densité optique se détermine alors :

- par le calcul, en appliquant la loi qui régit le principe de l'appareil, ou
- par interpolation, grâce à son étalonnage préalable.

1.3.5.2. L'index et ses déplacements.

L'index est relié mécaniquement (ou optiquement) :

- à l'équipage mobile d'un galvanomètre dans les appareils à déviation (aiguille ou spot lumineux) ;
- au contact glissant d'un potentiomètre dans les appareils à zéro électrique ;
- à l'atténuateur mobile dans les appareils à zéro optique.

A. Avant toute mesure on effectue un tarage de l'appareil en deux points au plus, correspondant aux transmissions 0 et 1.

a) Point $T=0$ ou $D=\infty$.

(+) par exemple LERES T2, GRAPHI-SPECTRAL JOUAN, PERKIN-ELMER 402.
(++) par exemple BECKMAN DK 2A.

Sur les appareils à déviation, ce point est celui du zéro mécanique du galvanomètre ; on doit le faire coïncider avec le zéro électrique.

Sur des appareils à zéro électrique ou optique, et tout particulièrement sur ces derniers, cette position, lorsqu'elle est accessible, est difficile à ajuster avec précision car les signaux appliqués sont nuls et le bruit de fond règne seul; un remède à cet inconvénient a été proposé (84). Si l'échelle de l'appareil est linéaire en densité optique, ce point ne peut faire l'objet d'un tarage car il est inaccessible.

b) Point *T=1* ou *D=0* .

Le réglage de cette position de l'index n'offre aucune difficulté particulière.

Un tarage défectueux constitue une cause d'erreurs d'affichage à laquelle il est facile de remédier.

B. L'enregistrement continu d'un spectre avec défilement des longueurs d'onde introduit de nouvelles causes d'erreur, dont les effets sont plus difficiles à réduire (+).

C. Mais les mesures "statiques" au cours desquelles la longueur d'onde nominale est constante, sont également susceptibles d'erreurs d'affichage.

Les unes ont leur source dans une graduation inexacte de l'é-

(+) Pour l'étude de ces erreurs, réductibles par un réglage judicieux de la vitesse de défilement des longueurs d'onde et de l'amortissement du servo-mécanisme, voir (29, 144, 145).

chelle. Les autres sont dues à une mauvaise liaison entre l'index et l'organe de compensation électrique ou optique responsable de la mesure.

Si cette liaison présente seulement une distorsion, son effet se confond avec celui d'une échelle inexacte. Il peut donc être supprimé par un étalonnage.

Si elle présente une inertie notable, un défaut de mobilité ou bien du jeu, ou encore un phénomène d'hystérésis ((8) p.42), les erreurs résultantes peuvent être supprimées uniquement avec leur cause, et seule une réparation peut y porter remède.

1.3.6. INFLUENCE DES FACTEURS INSTRUMENTAUX SUR LES MESURES.

Des qualités d'un appareil de mesure (notamment sa fidélité, sa précision, sa justesse) découlent celles de ses mesures (respectivement : leur reproductibilité, leur précision, leur exactitude). Pour résumer, nous classerons comme il suit les facteurs de l'appareillage photométrique qui en sont responsables (à l'exclusion de tous autres) (+).

1.3.6.1. Facteurs influant sur la reproductibilité des mesures.

Citons :

- la stabilité de la source lumineuse et du montage optique du monochromateur ou des filtres ;
- la stabilité des courbes de fonctionnement des récepteurs et amplificateurs ;

(+) L'étude expérimentale des effets de ces différents facteurs a été entreprise par divers auteurs (23, 38, 40, 50, 57).

- l'absence de jeu ou d'hystérésis dans la liaison compensateur-index.

1.3.6.2. Facteurs ayant un effet sur la précision des mesures.

Outre les facteurs précédents, interviennent ici :

- le rapport signal/bruit ;
- la sensibilité des récepteurs photosensibles et le gain de l'amplificateur ;
- la finesse du système de compensation optique ou électrique et la sensibilité du détecteur d'écart.

La loi selon laquelle varie la précision des mesures d'un appareil dépend de sa conception d'ensemble. Elle doit être recherchée dans chaque cas particulier ((111) p. 247 et ci-après, chap. 4.4).

De ces facteurs instrumentaux dépendent les erreurs accidentelles(aléatoires) des mesures (+).

1.3.6.3. Facteurs de l'exactitude des mesures.

A ces facteurs se rattachent les erreurs systématiques de l'appareil. Nous mentionnerons (++):

- les courbes de fonctionnement (caractéristiques) des récepteurs et amplificateurs dans le cas des appareils à déviation ou à zéro électrique ;
- la symétrie des faisceaux de référence et de mesure ;

(+) Il convient de signaler qu'interviennent ici d'autres facteurs liés à l'objet de la mesure et à sa manipulation, qui seront étudiés au chapitre 4.4.

(++) Il faudrait citer la température du filament des sources à incandescence (114), mais il s'agit en réalité d'un effet spectral, sensible si la bande passante est large (voir (111), p. 253, sq.).

- l'exactitude du dispositif de compensation optique ou électrique ;

- l'absence de distorsion dans la liaison compensateur-index ;

- enfin, l'exactitude de la graduation de l'échelle de lecture (+).

Etant donné le nombre des facteurs mis en jeu et la délicatesse des dispositifs destinés à les fixer, l'emploi des absorptiomètres doit toujours être fait sous la caution d'une vérification soigneuse de leurs qualités. Cet essai portera principalement sur leur justesse et leur fidélité car, à l'inverse de ce qui touche à leur précision, les défauts portant sur ces points ne se manifestent pas spontanément.

(+) Ici aussi doivent être signalés des facteurs non photométriques qui relèvent - soit de la constitution de l'absorbeur objet de la mesure (sections 3.2.1 et 4.4.3) - soit des caractères spectraux de la lumière utilisée (sections 3.1.3 et 4.1.1) : largeur de bande passante, présence de lumière diffusée (stray light) (50, 53, 140, 151, 163, 170, 185).

DEUXIEME PARTIE

ESQUISSE D'UNE THÉORIE

DES ESSAIS DÉS ABSORPTIOMETRES

2.0. INTRODUCTION

2.0.1. Situation du problème.

Dans l'établissement du projet d'un appareil et en vue des performances qu'il devra réaliser, on prévoit, en fonction de leurs effets, les différents facteurs instrumentaux que nous avons envisagés (sans prétendre à l'exhaustivité) dans la section 1.3.6.

Le plus grand nombre d'entre eux est ajusté par le constructeur, d'une façon le plus souvent définitive, à la suite :

- d'une part, des contrôles auxquels sont soumis les organes de l'appareil au cours de sa fabrication ;
- d'autre part, de son essai terminal.

Une fois rendu entre les mains de son utilisateur, l'appareil ne présente donc plus, en dehors du tarage, que des possibilités de réglage très limitées.

Les facteurs (+) encore ajustables portent ordinairement sur :

- l'exactitude des mesures obtenues par enregistrement du spectre (vitesse de défilement, amortissement) ;
- la précision des mesures "statiques" à longueur d'onde fixe (sensibilité ou gain de l'amplification).

En cas d'inexactitude des mesures de cette dernière catégorie,

---

(+) d'ordre strictement photométrique.

l'utilisateur ne dispose, pour tout moyen de correction, que de l'emploi d'un barême correctif qu'il aura dû calculer. En effet les vérifications et les interventions qui lui sont permises dans les limites de la prudence (ou de sa compétence) sont assez restreintes. Mais le calcul même d'un barême correctif ne peut se faire qu'à partir d'un essai suffisamment puissant.

2.0.2. Solutions proposées.

Le plus souvent l'utilisateur ne peut donc effectuer, dans le domaine strictement photométrique, que de simple essais de bon fonctionnement.

De tels essais sont préconisés par les différents constructeurs dans leurs notices d'entretien et aussi, nous l'avons dit, par les organismes de normalisation et certaines pharmacopées.

Ces essais, s'ils révèlent l'existence d'erreurs systématiques irréductibles, ne permettent cependant pas d'en évaluer les grandeurs, c'est-à-dire d'en calculer les corrections.

D'assez nombreux auteurs ont élaboré des méthodes d'essai conçues dans cette intention. Leurs principes sont assez variés et leurs mérites très divers.

Avant de les étudier séparément et pour permettre de les situer les unes par rapport aux autres, nous allons envisager, au cours des chapitres qui suivent, le problème de cet essai dans sa généralité.

2.1. CHAPITRE PREMIER

GENERALITES SUR L'ESSAI PHOTOMETRIQUE DES ABSORPTIOMETRES

2.1.0. DEFINITIONS.

Le fonctionnement d'un absorptiomètre donné peut être étudié à des titres divers. Il est particulièrement intéressant d'estimer par divers essais :

- sa précision ;
- sa linéarité ;
- sa justesse ;
- sa rapidité dans le cas où le facteur temps intervient dans les mesures ;

c'est-à-dire les qualités qu'il est habituel de considérer dans tout instrument de mesure.

L'essai relatif à la précision de mesure ne présente rien de particulier pour les absorptiomètres, non plus que celui qui a trait à la rapidité. Seules à se présenter sous un jour particulier sont les

études relatives à leur linéarité et à leur justesse (cette dernière qualité supposant évidemment l'existence de la précédente). C'est donc l'ensemble des études ayant pour objet la recherche et l'estimation de ces deux qualités seulement que nous désignons par l'appellation "d'essai photométrique d'un absorptiomètre".

2.1.0.1. Etude de la linéarité.

Nous dirons qu'un appareil est linéaire si ses indications suivent strictement la loi de composition de la grandeur qu'il mesure : multiplication pour les transmissions, addition pour les densités optiques.

L'étude de sa linéarité peut être qualitative ou quantitative.

- Elle est qualitative si elle conduit à répondre par "oui" ou par "non" à la question "les indications sont-elles composables ?" . Naturellement la réponse ne peut être donnée qu'avec une certaine approximation, liée à la précision des mesures de l'essai.

- Elle est quantitative si, l'appareil étant reconnu non linéaire, on se propose de tracer une courbe de correction de ses indications, telle qu'une fois corrigées elles puissent être composées au même titre que les grandeurs mesurées. Il y a évidemment une infinité de courbes satisfaisant à cette condition et le choix de l'une d'elles peut être dicté par des raisons de commodité ou de précision.

Il arrive que la forme d'une telle courbe de correction puisse donner une indication sur l'origine du défaut de linéarité qu'elle traduit ; on en verra un exemple au chapitre 5.1.

2.1.0.2. Etude de la justesse.

Nous dirons qu'un appareil est juste si ses indication sont dépourvues d'erreur systématique. Pour cela il est nécessaire, mais non suffisant, qu'il soit linéaire.

L'étude de sa justesse est son étalonnage. Il se complète immédiatement par le tracé d'une courbe de correction par l'emploi de laquelle ses indications sont rendues justes. Nous dirons que cette courbe permet une correction complète de ses indications.

2.1.1. RETOUR SUR LE FONCTIONNEMENT DES ABSORPTIOMETRES.

Nous avons rappelé précédemment (dans la section 1.3.1) la distinction entre appareils à simple et à double faisceau, les premiers étant à déviation, les seconds à zéro. Cette différence fondamentale a quelques conséquences pratiques importantes quant au choix des méthodes d'essai à leur appliquer.

2.1.1.1. Fonctionnement des appareils à simple faisceau.

Ces appareils ne sont en somme que des récepteurs photoélectriques dont la réponse R est affichée directement. (Nous laisserons ici de côté les absorptiomètres visuels dérivés des photomètres à papillottage et ceux qui procèdent par voie photographique, dont l'usage est devenu très restreint). Ils sont sensible à des flux ϕ.

Chacune de leurs mesures est double : elle porte successivement sur un flux initial ϕ_o (à vide) et sur le flux ϕ que transmet l'absorbeur à mesurer. Les indications correspondantes I_o, I sont traitées

différemment selon que l'appareil est "linéaire en densité optique" ou "linéaire en transmission".

A. Si les réponses R_0, R du photorécepteur sont proportionnelles aux flux ϕ_0, ϕ et si de plus les indications I_0, I sont elles-mêmes proportionnelles aux réponses R_0, R le rapport des indications I_0, I est égal à la transmission T de l'absorbeur soumis à la mesure :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{R}{R_0} = \frac{I}{I_0} .$$

L'appareil est donc "linéaire en transmission" et permet une lecture directe de cette grandeur si l'on peut ajuster l'indication I_0 à la valeur 1 par l'opération préliminaire du tarage.

B. La graduation de l'échelle des indications I peut n'être pas proportionnelle à la réponse R du photorécepteur, mais plutôt être rendue égale, par un artifice quelconque, à son cologarithme.

Alors la densité optique D de l'absorbeur mesuré se calcule, à partir des indications I_0, I par la relation :

$$D = - \log R + \log R_0 = I - I_0 .$$

L'appareil est ainsi rendu "linéaire en densité optique" et il permet une lecture directe de cette grandeur si l'on peut ajuster l'indication I_0 à la valeur 0 par un tarage préliminaire.

Pour de tels appareils, un essai de linéarité est amplement suffisant. *Cet essai consistera en la recherche de la proportionnalité des indications I aux flux ϕ si la graduation de l'échelle est "linéaire en transmission", à leurs logarithmes si elle est "linéaire en densité optique".*

2.1.1.2. Fonctionnement des appareils à double faisceau.

Ces appareils donnent des indications qui sont directement fonctions du rapport ρ des flux ϕ_o, ϕ transmis respectivement par leur canal "référence" et leur canal "mesure" :

$$\rho = \frac{\phi}{\phi_o} .$$

Chacune de leurs mesures est donc simple.

A - Si l'appareil est gradué en transmissions, les indications I sont théoriquement égales aux rapports ρ :

$$T = \rho = I .$$

B - Si l'appareil est gradué en densités optiques, ses indications sont théoriquement égales aux cologarithmes de ces rapports :

$$D = - \log \rho = I .$$

L'étalonnage d'un appareil à double faisceau est souhaitable, car la proportionnalité de son échelle des I à celle des transmissions T, ou sa linéarité vis-à-vis des densités optiques D, ne suffit pas.

Cependant, pour l'usage analytique des appareils, fondé sur l'emploi des densités optiques, on peut se contenter d'un essai de linéarité, puisqu'au fond ce ne sont pas les valeurs réelles des densités optiques mesurées qui importent, mais leurs rapports mutuels (rapports de la densité optique de la solution étudiée à celles des témoins).

Comme cette utilisation des absorptiomètres est de loin la plus répandue, on doit donc accorder la même attention aux essais de

linéarité des appareils à double faisceau qu'à ceux des appareils à simple faisceau.

2.1.2. REMARQUES SUR LES PROCEDES D'ETALONNAGE.

2.1.2.1. Les étalons d'absorption (ou de transmission).

L'étalonnage d'un appareil de mesure consiste en la comparaison des valeurs qu'il indique pour des grandeurs mesurées particulières, dites "étalons" avec leurs valeurs réelles connues à priori.

Dans le cas des absorptiomètres, les étalons sont dits : étalons de transmission. En fait il peut s'agir :

- de milieux absorbants de transmission ou densité optique connue ;
- de dispositifs permettant de substituer l'un à l'autre deux faisceaux lumineux dont les flux sont dans un rapport connu.

La nature de ces étalons peut être très diverse. Signalons ici qu'un étalonnage peut se faire :

- soit avec des étalons fixes, dont chacun permet de vérifier un point de l'échelle photométrique ;
- soit avec des étalons variables, dont la transmission (ou le rapport de flux) dépend d'un paramètre physique variable et toujours exactement connu.

2.1.2.2. Les procédés d'étalonnage.

Un étalonnage peut se faire de façon directe ou indirecte.

1. L'étalonnage direct est la comparaison de nombreuses valeurs indiquées avec les valeurs vraies d'autant de grandeurs étalons. S'il est fait avec des étalons fixes, il permet de vérifier (et éventuellement corriger) autant de points de l'échelle qu'il y a d'étalons disponibles.

L'inconvénient de ce mode d'étalonnage tient au nombre assez élevé d'étalons nécessaires pour contrôler l'échelle par intervalles assez courts. Son avantage réside dans la simplicité de son déroulement.

2. L'étalonnage indirect résulte de la combinaison d'un essai de linéarité avec une seule comparaison entre indication et valeur d'étalon. En effet, si la courbe de fonctionnement (+) d'un appareil est une droite passant par l'origine (ou tout autre point fixe convenable), la vérification d'un autre de ses points (par l'emploi d'un unique étalon), permet de s'assurer qu'elle est la droite théorique de fonctionnement, ainsi définie par deux de ses points.

L'avantage de ce mode d'étalonnage sur le précédent est qu'il ne demande qu'un seul étalon. Son inconvénient tient à la relative complication de l'essai de linéarité qu'il exige (++).

2.1.3. CLASSIFICATION DES METHODES D'ESSAI.

L'essai de linéarité, tel que nous l'avons défini au paragraphe 2.1.1.1 pour les appareils à simple faisceau, suffit à leur essai complet. En effet ses mesures sont faites avec des flux en rapports connus, dont chaque couple forme par conséquent un étalon de transmission.

(+) voir paragraphe 2.2.1.1.

(++) on peut le rapprocher avec profit du procédé de vérification d'une boîte de poids à l'aide d'un seul poids-étalon .

Mais en fait on peut aussi appliquer à ces appareils les méthodes d'essai des appareils à double faisceau, qui font appel à des densités optiques en rapports connus. Dans ce cas, leur essai complet demande un étalonnage complémentaire.

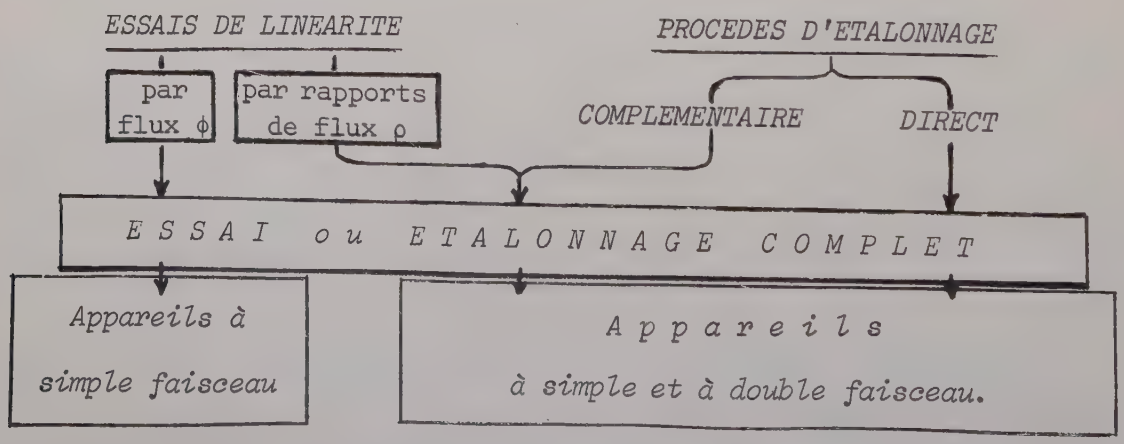
De ce fait toutes les classifications risquent être imparfaites. Il paraît cependant assez commode de conserver la division que nous avons faite, en essais de linéarité et procédés d'étalonnage, en la précisant comme il suit.

1 - Les essais de linéarité ne font pas appel à des caractéristiques prédéterminées de dispositifs, objets ou substances considérés comme étalons de transmission.

2 - Les méthodes d'étalonnage proprement dites s'y réfèrent. Elles sont utilisées :

- soit pour un étalonnage direct ;
- soit en complément d'un essai de linéarité (étalonnage complémentaire).

Cette distinction a pour elle d'être simple et nous nous y tiendrons, quitte à la compléter selon nos besoins. Le schéma suivant résume cette classification.



2.2. CHAPITRE SECOND

LES ESSAIS DE LINEARITE DES ABSORPTIOMETRES

2.2.1. PRINCIPE DES ESSAIS DE LINEARITE.

2.2.1.1. Courbes de fonctionnement et droites de référence.

Si nous appelons courbe de fonctionnement d'un appareil le graphique de ses indications en fonction des valeurs réelles des grandeurs qu'il mesure, l'essai de linéarité consiste en la comparaison de cette courbe avec sa courbe de fonctionnement théorique, dite courbe de référence. En coordonnées convenables la courbe de référence est une droite, dite droite de référence.

A. Cas d'un appareil à simple faisceau.

Une droite de référence aura pour équation :

a) - s'il est "linéaire en transmission" :

$$I = \alpha\phi \quad ;$$

b) - s'il est "linéaire en densité optique" :

$$I = \beta - \log \phi \ .$$

Les constantes α, β sont quelconques puisqu'elles s'éliminent dans le rapport ou la différence des indications I_o, I.

Pour tracer une telle droite de référence, il suffit donc de connaître les flux ϕ à un facteur (quelconque) près : c'est pourquoi l'essai de linéarité suffit à l'étalonnage de ces appareils.

B. Cas d'un appareil à double faisceau.

La droite de référence aura pour équation :

a) s'il est gradué en transmission :

$$I = \rho \ ;$$

b) s'il est gradué en densité optique :

$$I = -\log \rho \ .$$

Les valeurs exactes des rapports de flux ρ mis en jeu ne peuvent être connues que par l'emploi d'étalons de transmission, souvent peu accessibles aux usagers ordinaires de ces appareils.

Heureusement, comme leur destination est ordinairement analytique, on peut se contenter souvent de leur faire subir un simple essai de linéarité, pour lequel, si l'appareil est gradué en densité optique, intervient une droite de référence d'équation :

$$I = - \alpha \log \rho \ ,$$

où α est un coefficient quelconque (voisin de l'unité).

2.2.1.2. Définition pratique d'une droite de référence.

En pratique, la droite de référence servant à l'essai de linéarité d'un absorptiomètre n'a pas besoin d'être réellement tracée, non plus d'ailleurs que la courbe de fonctionnement réelle de l'appareil.

Il suffit qu'elle soit définie algébriquement, c'est-à-dire :

- soit par la constance de sa pente ;
- soit par l'une des propriétés caractéristiques suivantes, qui dans chaque cas résultent de son équation.

A - Si l'appareil est à simple faisceau, "linéaire en transmissions", ϕ, ϕ', ϕ'' étant trois valeurs du flux telles que :

$$\phi'' = \phi + \phi',$$

on doit avoir entre les indications correspondantes I, I', I'' la relation :

$$I'' = I + I'.$$

B - Si l'appareil est à simple faisceau "linéaire en densités optiques", ϕ et ϕ' étant deux valeurs du flux telles que :

$$\phi' = m \cdot \phi ,$$

les indications correspondantes doivent être telles que

$$I' = I - \log m .$$

C - Cas d'un appareil à double faisceau "linéaire en transmissions". Si ρ, ρ', ρ'' sont trois rapports de flux tels que :

$$\rho'' = \rho \cdot \rho'$$

ou, aussi bien, que :

$$D'' = D + D'$$

avec :

$$D = -\log \rho, \qquad D' = -\log \rho', \qquad D'' = -\log \rho'',$$

entre les indications correspondantes I, I', I'' doit exister la relation :

$$I'' = I - I'$$

ou, ce qui revient au même :

$$\log I'' = \log I + \log I' .$$

D - Cas d'un appareil à double faisceau "linéaire en densités optiques".

Dans ce cas, pour les rapports de flux précédents, les indications doivent être liées par l'égalité :

$$I'' = I + I'.$$

2.2.1.3. Déroulement d'un essai de linéarité.

En vertu des propriétés caractéristiques des droites de référence, que nous venons d'énumérer, on peut reconnaître si la courbe de fonctionnement réelle d'un absorptiomètre est une telle droite en effectuant matériellement les opérations d'addition de flux ϕ, de multiplication d'un flux par un facteur m, ou de multiplication de rapports ρ (ou ce qui revient au même, d'addition de densités optiques D ou de

leur multiplication par un facteur m).

L'essai de linéarité sera simplement qualitatif lorsqu'on se bornera à noter si, oui ou non, les indications correspondantes satisfont aux relations précédentes.

Le cas échéant, on pourra le rendre quantitatif en calculant un barême de correction, c'est-à-dire un ensemble de termes de correction $\delta(I)$ tels que les indications corrigées I' :

$$I' = I + \delta(I) \qquad (1)$$

satisfassent aux relations considérées.

Pour que le calcul d'un barême de correction soit possible, l'essai de linéarité doit satisfaire à certaines conditions que nous allons préciser.

2.2.1.4. Règles fondamentales des essais quantitatifs de linéarité.

Un essai quantitatif fournit un nombre limité de termes de correction $\delta(I)$. L'ensemble de ces termes forme la solution d'un système d'équations, le "système aux corrections".

Dans le cas d'un étalonnage direct, ce système est constitué d'égalités indépendantes relatives à chaque étalon :

$$I_{th} = I + \delta(I),$$

où I_{th} est l'indication que devrait théoriquement donner la mesure de l'étalon.

Au contraire, dans le cas d'un essai de linéarité, on impose entre les grandeurs efficaces (T^e ou D^e) de ces différentes mesures un ensemble de relations qui forme un "système aux variables". Le système aux corrections s'obtient en y remplaçant chaque grandeur par l'indication correspondante corrigée. Il est entièrement déterminé par une égalité complémentaire, qui n'est pas transposée d'une équation du système aux variables, et qui traduit :

- soit la fixation arbitraire d'un terme de référence ;
- soit le résultat d'un étalonnage complémentaire.

Les relations du système aux variables sont linéaires s'il s'agit de flux ou de densités optiques, variables auxquel on peut toujours se ramener. Le système aux corrections (ou son transposé par passage aux logarithmes) est donc aussi linéaire. Comme il est pourvu d'une solution unique, c'est un système de CRAMER. Il compte autant d'équations que d'inconnues (y compris l'égalité complémentaire).

Le système aux variables, ayant une équation de moins, doit être indéterminé au premier degré. *Autrement dit, toutes les valeurs (a priori inconnues) prises par les variables* ϕ, T^e *ou* D^e *pour les mesures d'un essai quantitatif doivent dépendre d'une façon connue d'une seule d'entre elles.*

Cette règle fondamentale, cependant presque triviale, est importante par ses conséquences :

1. Un essai quantitatif de linéarité peut se faire à l'aide de tout procédé permettant de connaître exactement les rapports à l'une d'entre elles de toutes les grandeurs mises en jeu. Ces procédés font ou ne font pas intervenir la mesure de grandeurs auxiliaires.

Dans le premier cas (méthodes multiplicatives : paragr.3.1.3.1),

Les rapports peuvent être quelconques car la variation des grandeurs auxiliaires n'est soumise à aucune restriction.

Dans le second cas, (méthodes additives et soustractives, y compris la nôtre : section 3.1.2 et introduction 4.0), les rapports, qui doivent être connus avec précision, sans mesures auxiliaires et simplement par construction, sont forcément des rapports d'entiers. Ainsi les densités optiques mesurées sont des multiples entiers de la plus faible d'entre elles, et les transmissions, des puissances entières de la plus grande.

2. Il n'est pas possible d'établir un barême de correction à partir de plusieurs "tests de linéarité" indépendants les uns des autres (+).

Par contre, de tels tests, s'ils sont dépourvus d'erreurs systématiques, permettent de contrôler la cohérence du système des valeurs corrigées que fournit une courbe de correction, et même d'améliorer celle-ci. Nous en donnerons un exemple sous la forme des étapes supplémentaires de l'essai du Graphi-spectral JOUAN (paragraphe 5.2.3.1).

2.2.2. CLASSIFICATION DES ESSAIS DE LINEARITE.

2.2.2.1. Principes de classification.

Les variables figurant en abcisses des courbes de fonctionnement et des droites de référence sont, nous l'avons vu, des flux ϕ (ou leurs logarithmes) ou des rapports de flux ρ (ou leurs logarithmes),

(+) Il s'agit des"méthodes multiplicatives simples" décrites au paragraphe 3.1.3.2.

selon qu'il s'agit d'appareils à simple ou double faisceau (linéaires en transmission ou en densité optique).

A ces deux sortes de variables correspondent deux familles de méthodes d'essai de linéarité.

- Les premières, pour lesquelles la variable est en substance un flux, dérivent de celles qu'on utilise pour l'essai des cellules photoélectriques et des photomultiplicateurs, c'est-à-dire pour le contrôle d'une échelle photométrique à strictement parler.
- Les secondes, pour lesquelles la variable est en substance un rapport de flux, sont propres aux absorptiomètres, c'est-à-dire exclusivement conçues pour le contrôle d'une échelle absorptiométrique.

Mais en fait la frontière qui sépare les domaines d'application de ces deux groupes de méthodes n'est pas exactement la distinction des appareils en "simple faisceau" et "double faisceau".

A. L'adaptation des essais de linéarité élaborés pour les récepteurs photoélectriques fournit des méthodes d'essai complet (ou étalonnage complet) des absorptiomètres tant à simple qu'à double faisceau.

En effet, au cours de ces essais, on fait varier le flux reçu par le photorécepteur (celui de mesure, s'il y en a deux) de telle manière que les rapports de flux ρ soient toujours connus en valeurs absolues.

B. *Sont particulières à l'absorptiométrie les méthodes d'essai de linéarité applicables aux appareils à double faisceau.* Ces essais font intervenir un ensemble de rapports de flux ρ tels que les densités optiques correspondantes soient connues en valeurs relatives. Les variations de flux nécessaires sont ordinairement produites par le phénomène

même de l'absorption (c'est-à-dire par l'emploi de milieux absorbants). C'est par l'application de ses lois quantitatives que sont connus les rapports des densités optiques utilisées lors de l'essai.

Naturellement, lorsqu'elle est possible, l'application de ces procédés aux appareils à simple faisceau ne suffit pas à leur essai complet.

2.2.2.2. Classification adoptée.

Nous grouperons finalement les essais de linéarité en trois classes, selon les propriétés caractéristiques des droites de référence considérées :

1 - les méthodes différentielles ;
2 - les méthodes additives ;
3 - les méthodes multiplicatives.

1. Les méthodes différentielles (76) recherchent si la pente de la "courbe" de fonctionnement réelle est constante.

2. Les méthodes dites additives (61, 154). Plus précisément, ces méthodes font intervenir des flux et mettent à profit leur additivité. Elles conviennent directement aux photorécepteurs linéaires et aux appareils à simple faisceau, mais peuvent aussi s'appliquer aux appareils à double faisceau, en vertu de la remarque faite au paragraphe A précédent. On y trouve notamment les méthodes adaptées des essais de linéarité des cellules photoélectriques.

Nous y distinguons deux catégories :

a) La première comprend des méthodes qui procèdent par une série organisée de mesures, formant un ensemble cohérent de résultats

relatifs à plusieurs points de l'échelle photométrique, et que nous regarderons comme des essais de linéarité, même si, dans certains cas, elles permettent un étalonnage complet.

b) La seconde, que nous excluons des essais de linéarité, comprend des méthodes qui, procédant par une série quelconque de mesures, dont chacune permet de vérifier isolément un point de l'échelle photométrique, constituent en fait des méthodes d'étalonnage et ne conduisent à vérifier sa linéarité que de façon accessoire (par exemple les secteurs de TALBOT).

Ainsi nuancée, notre classification diffère légèrement de celle de REULE (154) fondée sur les mêmes principes.

3. Les méthodes dites multiplicatives ou "par quotient" (154). Ces méthodes mettent à profit le caractère multiplicatif des rapports de flux ρ (ou, aussi bien, le caractère additif de leurs cologarithmes, les densités optiques). Ne seront retenues parmi les essais de linéarité que celles qui ne fournissent pas simultanément un étalonnage. Ces méthodes conviennent directement aux absorptiomètres à double faisceau ; la remarque faite au paragraphe B précédent montre qu'on trouvera là les méthodes spécifiquement absorptiométriques.

Indiquons pour terminer que la méthode d'essai de linéarité que nous proposons dans la quatrième partie de ce travail appartient à cette dernière catégorie, mais que son schéma expérimental l'apparente à certaines des méthodes additives que nous rencontrerons parmi les méthodes actuelles d'essai.

TROISIEME PARTIE

ETUDE SOMMAIRE

DES METHODES ACTUELLES D'ESSAI

3.0. INTRODUCTION

Avant d'aborder l'examen des méthodes d'essai et des étalons actuels, nous allons indiquer selon quels critères il nous paraît sage de les apprécier.

Pour être utilisable sur un appareil donné, une méthode d'essai doit, nous semble-t-il, satisfaire autant que possible à deux séries de trois conditions, les premières d'ordre théorique, les secondes d'ordre pratique.

3.0.1. CRITERES D'ORDRE THEORIQUE.

Ces critères portent sur le principe de l'essai, sur sa précision et sur les conditions qu'il requiert :

a) L'appareil essayé devant satisfaire aux hypothèses exigées par le principe de la méthode, il faut que celles-ci soient assez larges pour qu'aucune erreur systématique ne soit à craindre de leur fait. En particulier la validité de la méthode doit être indépendante des conditions spectrales de sa mise en oeuvre.

b) Sa précision doit être proportionnée à la fois :
- à celle des mesures de routine demandées à l'appareil,
- et à la classe de précision de celui-ci, dont on ne doit naturellement pas vouloir dépasser les possibilités.

c) Pour déceler - et corriger - les défauts que présente un appareil dans ses conditions ordinaires de travail, l'essai doit être fait dans ces conditions mêmes, c'est-à-dire :

- dans son installation normale, par son utilisateur habituel, soigneux et entraîné, sans plus ;
- sans que soient mis en oeuvre des dispositifs particuliers susceptibles de supprimer - voire même d'engendrer - certaines causes d'erreurs systématiques ou accidentelles.

Un tel essai présente aussi l'avantage pratique de pouvoir être répété au moins chaque fois qu'il y a lieu de craindre une altération de l'appareil.

3.0.2. CRITERES D'ORDRE PRATIQUE.

Ces critères portent sur la difficulté de l'essai.

a) l'essai doit respecter l'appareil, c'est-à-dire n'exiger aucune intervention sérieuse susceptible d'en modifier les réglages permanents ou simplement d'entraîner une perte de la garantie de son constructeur.

b) il ne doit faire appel qu'à des objets ou dispositifs simples et faciles à se procurer ou à construire.

c) les manipulations nécessaires doivent être simples, peu nombreuses et ne pas exiger de l'opérateur un trop haut degré de spécialisation technique.

La rigueur de ces deux derniers critères est évidemment variable selon les circonstances.

3.1. CHAPITRE PREMIER

LES METHODES D'ESSAI DE LINEARITE

Nous suivrons la classification proposée à la fin de l'étude théorique précédente (paragraphe 2.2.2.2).

3.1.1. METHODES DIFFERENTIELLES OU "PAR DEPLACEMENT D'ORIGINE".

A - Principe.

Il s'agit de rechercher la constance de la pente de la courbe de fonctionnement réelle d'un appareil.

Pour cela, partant de différentes indications I, on détermine les variations ΔI provoquées par de petits écarts ΔA de la grandeur A sur laquelle porte la mesure.

On forme des rapports $\frac{\Delta I}{\Delta A}$ qui sont égaux (au moins de façon approchée) à la pente $\frac{dI}{dA}$ de la courbe aux points considérés de l'échelle.

Un tel essai ne peut être que qualitatif : le rapport formé est ou n'est pas constant.

Son exploitation quantitative, envisagée théoriquement par

HANSEN (76), ne peut être retenue car le calcul des termes de correction $\delta(I)$ se fait par une intégration approchée très imprécise.

En effet, pour améliorer l'approximation faite de la pente de la courbe, il faudrait diminuer les grandeurs des variations ΔA et ΔI, ce qui, en contrepartie, augmenterait l'incertitude relative sur leur rapport. La précision d'une telle méthode est donc assez limitée.

B - Mise en oeuvre.

L'origine peut être déplacée de différentes façons :

- par action sur le zéro (optique ou électrique) de l'appareil ;
- en introduisant divers absorbeurs sur le trajet du faisceau de mesure (70) ;
- ou enfin, pour les appareils à simple faisceau, en modifiant le flux initial par le réglage d'un diaphragme ou de l'intensité de la source lumineuse.

Il y a avantage à ce que les variations du flux $\Delta\phi$ aient au cours de l'essai :

- même valeur absolue si l'échelle est graduée en transmissions ;
- même valeur relative si elle est graduée en densités optiques.

Dans le premier cas, HANSEN a proposé d'ajouter aux flux de mesure celui d'une source auxiliaire de brillance constante ; dans le second, on peut en retrancher une fraction constante par l'introduction d'un absorbeur (par exemple d'un filtre amovible, d'emploi commode).

Le passage d'une échelle à l'autre par le calcul permet tou-

jours de se ramener à ce dernier cas.

HERMANN(83) a appliqué cette méthode au contrôle de linéarité de photomultiplicateurs. Cet auteur lui reconnaît l'avantage de ne pas exiger une échelle définie d'intensité lumineuse et, bien qu'elle ne demande que des mesures simples, de présenter une assez grande sensibilité. Elle a également été employée dans le même but par MAIER (127). Son application à l'essai des spectrophotomètres infra-rouges est bien illustrée par un travail de CHILDERS et STRUTHERS (40).

3.1.2. METHODES ADDITIVES.

3.1.2.1. Généralités.

A. Principe.

Compte tenu du caractère additif des flux, on recherche l'additivité des indications (transmissions), qui doivent leur être proportionnelles.

Dans ce but on dirige sur le récepteur de mesure le flux de deux ou plusieurs faisceaux élémentaires, soit ensemble, soit séparément. On compare entre elles les indications que fournit une série de telles mesures ordonnées chacune selon son rang, noté j.

Nous avons vu au paragraphe 2.2.1.4 que ces indications peuvent servir au calcul de termes correctifs de l'échelle (correction de seule linéarité) si tous les flux élémentaires ont la même valeur ϕ.

Dans ces conditions les flux résultants ϕ_j mis en jeu dans

l'essai sont des multiples entiers de ϕ et sont entre eux dans des rapports simples. Si le flux de référence ϕ_o est rendu égal au plus grand d'entre eux, leur ensemble est équivalent à une série d'absorbeurs-étalons de transmissions rationnelles simples T_j :

$$T_j = \frac{\phi_j}{\phi_o} , \qquad j = 1, 2, \ldots, n.$$

De leur confrontation avec les transmissions indiquées correspondantes T_j^i on déduit les termes de correction $\delta(T_j^i)$:

$$\delta(T_j^i) = T_j - T_j^i .$$

B. Mise en oeuvre.

Dans leurs applications aux absorptiomètres, nous diviserons ces méthodes en :

1 - Méthodes additives au sens strict, dans lesquelles les faisceaux élémentaires proviennent de sources différentes (source normale de l'appareil et sources additionnelles) ;

2 - Méthodes soustractives, dans lesquelles ils sont formés par fragmentation du faisceau normal de l'appareil.

3.1.2.2. Méthodes additives au sens strict.

A ce groupe appartient le procédé initial d'étude des cellules photoélectriques d'ELSTER et GEITEL (56, 56 bis), qui a été repris notamment par PRESTON et Mc DERMOTT (150).

Les dispositifs nécessaires, qui font intervenir un assez grand nombre de sources lumineuses identiques dont la lumière peut être "inté-

grée" par une sphère creuse diffusante du genre de celle d'ULBRICHT (+), ne sont pas directement utilisables pour l'essai des absorptiomètres.

Un montage spécialement conçu à cet usage est celui de REULE(154), antérieurement décrit dans ses grandes lignes par HANSEN (76).

La source normale et la source additionnelle sont situées dans deux boîtiers identiques, munis chacun d'un obturateur et d'un coin gris ajustable. Leurs flux sont réunis par une lame inclinée à 45° sur le trajet du faisceau de mesure.

A chaque étape de l'essai sont faites deux mesures. Nous prendrons pour exemple une série de mesures à flux croissants :

- 1ère mesure : la source additionnelle étant masquée, le flux de la source propre de l'appareil est rendu égal au flux total de la seconde mesure de l'étape antécédente ;
- 2ème mesure : la source additionnelle est démasquée et sa lumière s'ajoute à la précédente.

Les flux totaux ϕ_j sont donc en progression arithmétique.

Une difficulté de la méthode est de maintenir le flux additionnel constant durant toute une série de mesures. Son auteur l'évite en effectuant une correction qui tient compte d'une éventuelle dérive linéaire de sa brillance.

Le nombre des étapes ne peut être indéfiniment augmenté à cause de la sommation des erreurs. Une dizaine suffit.

(+) rencontrée par exemple sur le diffuso-absorptiomètre de DOGNON.

3.1.2.3. Méthodes soustractives.

On peut ici grouper les méthodes proposées par KORTE et SCHMIDT (106), FLEURY (61) et BUCHMÜLLER et KÖNIG (32) pour l'étude des photomultiplicateurs. Elles paraissent assez facilement adaptables aux absorptiomètres.

1 - Méthode de KORTE et SCHMIDT (106).

Les flux sont obtenus en démasquant successivement des trous égaux percés dans un écran placé en travers du faisceau de mesure. Si l'on vérifie l'égalité des flux élémentaires, la méthode peut être quantitative. Ici encore, les flux totaux sont en progression arithmétique.

Le dispositif nécessaire, bien que très simple en principe, peut être de réalisation délicate si la section du faisceau est petite.

2 - Méthode de FLEURY et méthode de BUCHMÜLLER et KÖNIG.

Dans ces méthodes, de principes assez voisins et d'emblée quantitatives, les flux sont en progression géométrique de raison 0,5.

A chaque étape sont faites deux mesures :

- 1ère mesure : le flux de mesure de l'appareil est réduit de moitié.

Pour ce faire, FLEURY (61) le divise par une lame inclinée à 45° sur l'axe du faisceau. On s'assure de l'exactitude de la division en substituant l'une à l'autre sur le récepteur les deux fractions complémentaires : il doit leur correspondre une même indication. BUCHMÜLLER et KÖNIG (32) réduisent simplement de moitié la section droite du faisceau (ce qui suppose son homogénéité).

- 2ème mesure : le dispositif réducteur étant supprimé, le flux total du faisceau de mesure est ramené à la valeur précédente par diminution du courant d'alimentation de la source lumineuse (ou tout autre moyen compatible avec l'emploi ultérieur de ce dispositif), jusqu'à ce que soit rétablie l'indication de la première mesure.

La méthode, telle que l'applique FLEURY, paraît de très grande valeur. Malheureusement, le dispositif de réduction nécessaire est encombrant et de réalisation délicate.

L'étalon que nous proposons (sixième partie) peut en être regardé comme une adaptation simple et maniable.

3.1.3. METHODES MULTIPLICATIVES.

Sous ce titre peuvent être groupées toutes les méthodes reposant sur la multiplication des rapports de flux ρ. A la suite des remarques faites au paragraphe 2.2.2.2, nous ne retiendrons ici que celles qui mettent en jeu des milieux absorbants.

On peut classer ces essais en deux catégories :

1 - les méthodes reposant sur la loi de BEER-LAMBERT ;

2 - Les méthodes multiplicatives simples.

3.1.3.1. Méthodes reposant sur la loi de BEER-LAMBERT.

A - Principe :

Sous incidence normale, on fait traverser au faisceau de mesure une couche homogène d'épaisseur l et contenant une substance absorbante à la concentration c.

La densité optique indiquée doit rester proportionnelle au produit $c.l$ dont on fait varier ordinairement l'un des facteurs.

- Si l'on modifie la concentration c, l'essai repose sur la loi de BEER dont la validité doit être préalablement vérifiée pour la substance, le solvant, le domaine de concentrations et le rayonnement utilisés (paragraphe 1.1.2.2) .

- Si l'on fait varier l'épaisseur traversée l, on s'appuie sur la loi de LAMBERT, valable pour tout corps non fluorescent (voir paragraphe 1.1.2.1), mais qui, dans les conditions de l'essai, peut n'être suivie que de façon approchée si l'on ne tient pas compte des réflexions multiples sur les faces de l'absorbeur et d'un éventuel non-parallélisme du faisceau (voir p. ex. HISKEY ((85) p. 79 sq.) et JONES et SANDORFY ((96) p. 267).

Dans les deux cas l'objection fondamentale à faire est que la loi de BEER-LAMBERT suppose le monochromatisme du rayonnement incident. Or le faisceau de mesure des absorptiomètres dont la source de lumière est "blanche" ne remplit cette condition qu'avec une certaine approximation, d'autant meilleure que le monochromateur est plus dispersif, mais souvent très mauvaise s'il est remplacé par des filtres non interférentiels.

Dans ces conditions, il peut se manifester des écarts assez importants à la loi de BEER-LAMBERT, en particulier si la longueur d'onde moyenne du faisceau n'est pas celle d'un maximum large du spectre d'absorption de la substance utilisée (effet de largeur de fente).

Ainsi la méthode ne peut-elle s'appliquer en toute sécurité qu'à des appareils assez dispersifs.

B - Mise en oeuvre.

Si le monochromatisme est satisfaisant, la méthode ne présente aucune autre difficulté théorique que la sélection d'une substance sui-

vant la loi de BEER.

En pratique cependant, les dilutions successives d'une solution-mère aussi bien que les mesures d'épaisseur d'une cuve à trajet variable limitent la précision de l'essai (il paraît difficile qu'elle atteigne le millième).

3.1.3.2. Méthodes multiplicatives simples.

Ces méthodes sont d'un emploi assez répandu mais ne fournissent qu'un essai qualitatif de linéarité (voir paragraphe 2.2.1.4).

Elles reposent sur la loi de LAMBERT (paragraphe 1.1.2.1).

A. Principe.

Deux ou plusieurs absorbeurs dont les densités optiques ont été mesurées séparément avec l'appareil essayé sont placés simultanément à la suite les uns des autres sur le trajet du faisceau de mesure (201). La densité optique alors indiquée doit être égale à la somme des densités optiques de chaque absorbeur (ou bien la transmission de l'ensemble, au produit des transmissions de chacun).

B. Mise en oeuvre.

On peut avoir recours à des absorbeurs liquides ou solides. On utilise deux cuves en série dans le premier cas, plusieurs filtres dans le second.

Une première condition d'application de cette méthode est que le monochromatisme du faisceau de mesure soit suffisant.

Une seconde condition, en quoi réside sa difficulté particulière, est que, la première étant satisfaite, les absorbeurs utilisés

soient sans interaction les uns sur les autres.

Or il est très difficile d'empêcher que les réflexions parasites sur les faces de l'un d'eux ne soient pas influencées par celles qui s'effectuent sur les faces des autres (réflexions multiples).

Il en résulte qu'en général les densités optiques de ces absorbeurs ne sont pas strictement additives (32). Les précautions à prendre pour qu'elles le deviennent (par exemple : immersion des filtres dans un liquide de même indice qu'eux ((10) p. 150) ou leur disposition inclinée par rapport à l'axe du faisceau (3)), font perdre à ces méthodes leur principal intérêt, la simplicité.

Dans le but d'éliminer les réflexions multiples, on a proposé l'emploi d'écrans de toile métallique noircie (191), mais l'additivité de leurs densités optiques paraît pour le moins douteuse (82, 191).

3.1.4. CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS DE LINEARITE.

Essayons d'appliquer aux méthodes précédentes les critères que nous avons énoncés.

Pour l'ensemble des raisons énumérées dans la section 3.0.1 on préfèrera celles qui n'utilisent que des corps absorbants ou des filtres. Cela conduit à laisser de côté, en dépit de leur précision, les méthodes additives, dont les dispositifs, de réalisation délicate, obligent l'appareil essayé à fonctionner dans des conditions anormales.

En vue d'un essai qualitatif, les difficultés signalées pour les méthodes multiplicatives simples feront retenir seulement la méthode par déplacement d'origine, qui peut être d'une précision suffisante si

les variations relatives de flux ne sont pas trop petites.

Pour un essai quantitatif, il ne reste que les méthodes multiplicatives, dont nous avons souligné les inconvénients.

Remarquons en outre que presque tous les essais de linéarité procèdent par étapes successives et ne permettent de vérifier l'échelle photométrique qu'en un assez petit nombre de points.

Les seules méthodes qui permettent en principe de la contrôler en n'importe lequel de ses points sont :

- la méthode par déplacement d'origine (qualitative) ;
- la méthode utilisant la loi de BEER-LAMBERT (quantitative).

Mais en fait, quelle que soit la méthode, le nombre des mesures faites est toujours limité et l'essai est discontinu. S'il permet toujours de conclure lorsqu'il manifeste la non-linéarité d'une échelle, le fait qu'il ne la décèle pas n'est pas une preuve qu'elle soit vraiment linéaire. On présume sa linéarité dans l'hypothèse implicite que la courbe de fonctionnement est assez régulière (ou lisse).

Seul l'emploi d'un étalon variable permet de s'affranchir d'une telle hypothèse en effectuant de façon continue la vérification de l'échelle photométrique d'un appareil enregistreur.

3.2. CHAPITRE SECOND

L'EMPLOI DES ETALONS DE TRANSMISSION

3.2.0. DIFFERENTES CATEGORIES D'ETALONS DE TRANSMISSION.

Il est possible de classer d'un assez grand nombre de façons les étalons de transmission actuels.

Nous avons déjà distingué entre les étalons fixes et les étalons variables (paragraphe 2.1.2.1) mais il importe de se placer aussi à d'autres points de vue.

On reconnaîtra ainsi :

1 - des étalons sélectifs (en longueurs d'onde) et des étalons neutres qui, au contraire des premiers, ont leur transmission indépendante de la longueur d'onde du faisceau incident ;

2 - des étalons homogènes, qui atténuent le faisceau uniformément dans le temps et l'espace (c'est-à-dire dans sa section droite), et des étalons hétérogènes dans le temps ou l'espace, dont la transmission n'est qu'une moyenne apparente, temporelle ou spatiale ;

3 - des étalons chimiques, qui sont des milieux absorbants (homogènes) et des étalons physiques qui sont des dispositifs simulant l'absorption des précédents, par exemple par réduction optique du flux ou division du faisceau (les premiers sont homogènes, mais ordinairement

sélectifs, les seconds sont le plus souvent neutres et hétérogènes) ;

4 - des étalons comparatifs et des étalons absolus, dont actuellement aucun n'est "chimique".

Remarquons au passage que la transmission est une grandeur arithmétique réellement sans dimension, dont l'unité ne peut être représentée par un étalon conventionnel. Si les étalons comparatifs peuvent être qualifiés de secondaires, un étalon absolu n'est pas assimilable à un étalon primaire au sens métrologique habituel, car la valeur de sa transmission n'est pas arbitraire mais se calcule à partir des mesures de ses paramètres physiques (le plus souvent géométriques).

3.2.1. LES ETALONS COMPARATIFS.

Ce sont essentiellement des étalons chimiques, mais il faut y joindre les grilles et écrans perforés.

La transmission de ces absorbeurs a été déterminée à l'aide d'appareils de référence par les soins de différents auteurs, parfois au sein d'organismes officiels tels que le National Bureau of Standards .

On dispose ainsi de filtres solides ou liquides, c'est-à-dire de lames plan-parallèles d'un milieu absorbant, et d'écrans étalonnés.

3.2.1.1. Filtres solides.

Ces filtres, étalons chimiques fixes proposés pour les domaines visible et ultra-violet proche, sont en verres minéraux teintés.

Parmi les très nombreux verres existants, quatre filtres ont

été retenus par le N.B.S. et sont délivrés par lui après étalonnage (63, 67). Leur transmission varie peu avec la température ambiante, dont l'effet a été étudié avec soin (65). Les raisons de leur choix, la détermination, l'exactitude et la permanence des valeurs admises pour leurs transmissions à différentes longueurs d'onde ont fait l'objet de publications détaillées (64, 64 bis, 65), dont il ressort que l'erreur relative due à l'incertitude des mesures d'étalonnage et au vieillissement des filtres est inférieure à 1 p. cent (en transmission).

L'emploi de tels filtres soulève néanmoins trois objections.

1 - Ils sont photosensibles, surtout dans l'ultra-violet (42, 43). L'altération de leur transmission, assez rapide, peut atteindre quelques centièmes en valeur relative (65).

2 - Les réflexions parasites sur leurs faces sont inévitables et ne permettent de les placer en série qu'au prix des artifices déjà cités (paragraphe 3.1.3.2), d'autant plus gênants qu'ils exigeraient que leurs étalonnages aient été faits dans les mêmes conditions ((10)p.150).

Elles dépendent de l'état des faces qui peut s'altérer avec le temps et nécessiter leur repolissage (16).

3 - Ces filtres sont sélectifs, ce qui fait dépendre leur transmission effective de la longueur d'onde et du monochromatisme du faisceau incident.

La nécessité d'un repérage exact des longueurs d'onde pour l'usage de tels filtres fait dépendre l'essai photométrique de l'exactitude spectrale de l'appareil (64, 64 bis). La précision limitée de ce repérage exclut l'emploi des filtres dont la transmission varierait trop vite avec la longueur d'onde, en particulier de ceux qui servent à l'étalonnage spectral, dont les maximums sont aigus.

L'emploi d'une source de lumière "blanche" et d'un système dispersif suggère évidemment d'utiliser le filtre comme un étalon de transmission continûment variable avec la longueur d'onde du sommet aux pieds de sa bande d'absorption (64, 64 bis). Mais sa valeur apparente étant toujours fonction de la bande passante de l'appareil, une vérification ne peut être faite qu'avec la bande passante utilisée lors de l'étalonnage comparatif du filtre, rarement précisée.

Enfin, la vérification de points différents d'une échelle photométrique à des longueurs d'onde différentes pour chacun d'eux repose sur l'hypothèse implicite que cette échelle est invariable dans toute l'étendue spectrale de l'appareil. Bien que la chose paraisse aller de soi, un examen critique montrerait qu'elle n'a rien de certain.

Il est donc prudent de n'utiliser que la lumière d'une raie d'émission étroite (coïncidant si possible avec le maximum d'absorption du filtre) pour vérifier le point de l'échelle photométrique qui lui correspond.

Pour s'affranchir des conditions spectrales précédentes on a proposé :

- des filtres à maximum d'absorption en plateau (26) ;
- des filtres dits neutres (16, 32), dont la transmission varie peu sur un grand intervalle de longueur d'onde (dans le domaine visible). L'utilisateur doit en effectuer lui-même l'étalonnage comparatif. La variation de leur transmission avec la température a été étudiée (46, 105).

3.2.1.2. Filtres liquides.

Ces filtres sont des solutions aqueuses, de titres déterminés, de corps chimiques absorbants disponibles à un haut degré de pureté.

Leurs transmissions sous une certaine épaisseur ont été mesurées à différentes longueurs d'onde, comme celles des filtres solides précédents.

Ils constituent donc des étalons de transmission chimiques, fixes et même variables si le corps absorbant suit la loi de BEER-LAMBERT.

On utilise ainsi, entre autres (voir 85), des solutions de chromate ou de bichromate de potassium (94, 146), ou encore de nitrate de potassium (pour le domaine ultra-violet). Leur préparation et leur conservation demandent des soins particuliers décrits dans diverses publications (79, 80, 80 bis, 120).

Ces filtres liquides présentent des avantages :

1. Ils sont renouvelables, ce qui permet de négliger leurs éventuelles altérations photochimiques.
2. Si la loi de BEER est suivie, ils constituent des étalons variables.

Mais ils ne sont pas sans inconvénients :

1. Etant sélectifs, leur transmission apparente est aussi sensible que celle des filtres solides aux conditions spectrales de leur emploi. La finesse des bandes d'absorption dans le domaine infra-rouge y rend difficile l'usage de tels filtres.
2. Du fait que leur préparation n'est pas suivie d'un étalonnage comparatif, la transmission de ces étalons garde une incertitude qu'on ne pourrait réduire qu'en la répétant un grand nombre de fois. Ce nombre est malheureusement limité par le luxe des précautions nécessaires, précautions qui devraient entourer la préparation de toute solution devant faire l'objet d'une mesure absorptiométrique précise, et dont une revue assez complète a été faite par GOLDRING et coll. (69).

3. L'effet des réflexions parasites sur les faces de la cuve n'est pas à négliger (69, 96, (85) p. 79 sq.), mais un tarage sur le solvant pur permet en principe de le compenser (45) et il n'y a heureusement pas lieu ici de placer plusieurs cuves en série.

Néanmoins cet effet et sa compensation dépendent de la géométrie des faisceaux, qui varie d'un appareil à l'autre. Sans doute faut-il voir là l'origine des discordances trouvées entre les mesures d'appareils équivalents (192) obtenues lors d'essais comparatifs effectués dans les meilleures conditions possibles de reproductibilité (27, 35, 57, 69, 99, 189,190, 191, 193, 205).

3.2.1.3. Grilles et écrans finement perforés.

Ces absorbeurs hétérogènes fixes présentent sur les précédents l'avantage d'être théoriquement neutres, de ne pas engendrer de réflexions parasites et de n'être pas photosensibles (3, 81, 82, 191).

En fait, tous ont montré une transmission variable avec la longueur d'onde, l'écart pouvant atteindre quelques millièmes en densité optique (82, 191). Cet effet reste inexpliqué.

Ils présentent d'autres inconvénients. Ainsi leur transmission (moyenne) risque être modifiée par suite :

- de leur déformabilité (dans leur plan ou hors de leur plan), notable même dans le cas de grilles ou d'écrans montés sur un cadre rigide ;

- d'une possible altération de leur surface, susceptible de modifier d'autant plus grandement les aires évidées que celles-ci sont plus petites.

Aussi l'A.S.T.M. ne les préconise que pour vérifier la reproductibilité des mesures ((4) p. 24).

Enfin il ne semble pas possible de les placer en série les uns avec les autres ou avec d'autres absorbeurs hétérogènes dans l'espace, et en particulier de les utiliser avec des appareils à zéro optique dont l'égalisation des faisceaux est faite par des peignes mobiles ((10) p. 124, 74, 82, 168).

3.2.2. *LES ETALONS ABSOLUS.*

Ce sont essentiellement les étalons physiques, à l'exception des grilles et écrans perforés dont la transmission ne peut être calculée d'avance avec certitude (82) et que, pour cette raison, nous avons rangé dans la catégorie précédente.

La valeur de leur transmission - ou de la transmission qu'ils simulent - résulte de lois physiques, rigoureuses en théorie, mais dont l'application n'est forcément qu'approchée. Elle peut se trouver perturbée par des phénomènes parasites.

Les dispositifs utilisables sont de nature optique ou électrique.

Les montages optiques les plus fréquents sont :

1 - le couple polariseur analyseur qui met en jeu la loi de MALUS (115, 134) et forme un étalon homogène réglable.

2 - le disque à secteurs de TALBOT, qui met en jeu la loi de TALBOT (181) et constitue un étalon homogène dans l'espace mais hétérogène dans le temps. Il en existe un grand nombre de variantes, dont

certaines sont réglables de façon continue et en cours de rotation.

3 - les diaphragmes de précision, qui constituent en principe des étalons fixes ou réglables, homogènes dans le temps mais non dans l'espace.

D'autres systèmes ont été proposés mais rarement mis en oeuvre. Ils reposent sur :

- l'application de la loi du carré des distances (73, (111)p.14-15)
- ou les lois de la réflexion de FRESNEL ((20) p. 39-40).

Nous ne nous y attarderons pas, l'étude théorique et pratique des premiers ayant fait apparaître de nombreuses difficultés (32,37,98) et la réalisation des seconds - qui ne permettent d'obtenir qu'une gamme réduite de transmissions - n'en étant pas dépourvue (32, 66).

Un montage électrique satisfaisant remplace par une tension variable à volonté le signal électrique engendré par le faisceau de mesure d'un appareil à double faisceau fonctionnant "en simple faisceau"(34,34bis).

Cette méthode offre toute sécurité si la constance de la tension d'alimentation et l'exactitude du diviseur de tension utilisé sont suffisantes (116) mais elle n'est aisément applicable que si le constructeur a prévu son emploi. Aussi la laisserons-nous de côté.

Une étude approfondie des fondements théoriques, d'ailleurs classiques, et de la réalisation pratique des dispositifs reposant sur les lois de MALUS et de TALBOT n'a pas sa place ici, STEINBERG et VODAR ayant entièrement justifié leur emploi (171).

Nous nous attacherons seulement à souligner les difficultés pratiques de leur mise en oeuvre sur un appareil commercial quelconque.

3.2.2.1. Les systèmes polariseur-analyseur.

Ces systèmes, que nous avons déjà considérés au paragraphe 1.3.4.3, constituent de bons étalons neutres, homogènes et réglables, et sont réputés très sûrs dans un large domaine de transmissions (171). Cependant leur réalisation pratique est souvent imparfaite (154, 171). Ainsi il est difficile d'aligner rigoureusement les axes des prismes avec celui du faisceau d'un appareil ne comportant pas de banc d'optique (le faisceau n'est d'ailleurs généralement pas parallèle). Des diffusions et réflexions parasites sont à craindre aux faces limitantes des prismes, dont la traversée ne se fait pas sans une certaine absorption (31 bis, 115, 171).

Enfin ces dispositifs sont difficile à se procurer et la place manque ordinairement pour les installer sur le faisceau de mesure dont ils modifient la polarisation ((41) p. 245, 31, 169) et souvent la géométrie.

Leur emploi reste donc du ressort du laboratoire d'optique instrumentale.

3.2.2.2. Les "secteurs de TALBOT".

Ces étalons sont assez répandus, en particulier dans les laboratoires de spectrométrie infra-rouge (11, 41, 54, 92, 107, 142, 173, 195).

Ainsi que l'a montré FLEURY, leur emploi est justifié dans la mesure où le récepteur photoélectrique et son amplificateur sont linéaires (60).

Mais il faut craindre l'effet des battements entre les alter-

nances périodiques du disque à secteurs de TALBOT et celles des intercepteurs analogues inclus dans l'appareil (diviseur de faisceau, chopper). L'importance de cet effet se calcule sans difficulté et son étude expérimentale a été faite par KRAMER et SPOTT (116) et FISCHER et NILLIUS (59). On ne peut donc utiliser ces disques qu'après s'être assuré de l'absence de battements perturbateurs (+).

Un inconvénient bien gênant de ce dispositif est son encombrement, qui interdit pratiquement son emploi sur de nombreux absorptiomètres du domaine visible et ultra-violet où le compartiment des cuves est très réduit (et où l'on risquerait intercepter à la fois les faisceaux de mesure et de référence).

3.2.2.3. Les diaphragmes de précision.

Ces diaphragmes présentent les inconvénients généraux des étalons hétérogènes dans l'espace. On doit supposer que le faisceau est d'intensité uniforme dans toute sa section et en outre que celle-ci est :

- ou bien suffisamment grande pour que l'effet de l'hétérogénéité du diaphragme soit négligeable sur son contour ;
- ou bien parfaitement définie et située par rapport au diaphragme.

Dans le but de parer aux inégalités de flux dans la section du faisceau, on a proposé :

(+) On pourrait supprimer l'intermittence et ses effets par des dispositifs tels que ceux décrits par STEINBERG et VODAR (171). Leur volume est malheureusement beaucoup trop important pour qu'on puisse les utiliser ici.

1. Le diaphragme en échiquier (116), formé de deux lames de verre portant de petits carrés opaques alternant avec des carrés clairs. On les fait glisser l'une sur l'autre à l'aide d'une vis micrométrique pour faire varier la transmission moyenne de l'ensemble, que l'on peut calculer si l'absorption du verre est nulle. La manipulation de cet étalon requiert une certaine dextérité.

2. Le secteur de POOL (148), comparable à un disque à secteurs de TALBOT ayant pour axe celui du faisceau et dépourvu d'intermittence. A cet étalon se rattache un montage de STEINBERG et VODAR (171).

3. Le diaphragme oscillant de KAISER (98), écran à relativement grandes perforations animé d'un mouvement continuel et désordonné dans son plan et dont le support agitateur est assez encombrant.

Aucun de ces dispositifs, assez difficiles à réaliser et à installer, n'est accessible aux utilisateurs ordinaires des absorptiomètres, tandis que les grilles métalliques calibrées, plus abordables, se sont révélées décevantes (191) pour les raisons exposées plus haut (paragraphe 3.2.1.3).

3.2.3. CONCLUSIONS SUR L'EMPLOI D'ETALONS DE TRANSMISSIONS.

Essayons d'apprécier les différents étalons existants à la lumière des critères que nous avons adoptés.

Du point de vue qui est le nôtre, des raisons d'ordres théorique et pratique conduisent à préférer les filtres liquides.

Avec eux en effet, les mesures de vérification d'un appareil ne diffèrent en rien des mesures de routine, qui peuvent être faites dans les mêmes conditions géométriques et spectrales. En outre l'étalonnage et l'essai de linéarité peuvent aller de pair si la loi de BEER est suivie.

Malheureusement la définition même de ces étalons laisse à désirer.

1 - Etant des étalons comparatifs, leur valeur dépend de celle des photomètres de référence ou des étalons absolus auxquels ils ont été indirectement comparés : photomètres KÖNIG-MARTENS, GENERAL ELECTRIC et BECKMAN DU du N.B.S.(48,64,64bis, 66, 67, 80, 80 bis), secteurs de TALBOT construits et utilisés par KORTÜM et coll. (195, 196). Si la précision de ces derniers paraît excellente (59, 99) la notion même d'appareil de référence est rendue suspecte par les écarts entre appareils de même type que nous avons rapportés plus haut (paragraphe 3.2.1.2).

2 - Nous avons signalé le grave inconvénient que constitue leur sélectivité. Les conditions spectrales ayant présidé à leur étalonnage comparatif donnent un caractère relatif à la valeur admise pour leur transmission qui, sauf si l'on emploie des raies d'émission (ce qui n'est pas toujours possible) (+), n'est pas absolument définie.

3 - A ces deux limitations (que présentent aussi les filtres solides du N.B.S.) s'ajoute l'inévitable imprécision qu'entraînent les opérations de leur préparation. Si cette imprécision ne peut être rendue très inférieure à l'incertitude des mesures de l'appareil essayé, la définition de l'étalon est insuffisante.

Les étalons absolus, seuls disponibles dans certains domaines spectraux, présentent presque tous l'inconvénient théorique et pratique de faire fonctionner l'appareil dans des conditions éloignées de celles de son utilisation normale (absorption par un milieu homogène).

Avec des précautions convenables (relatives à la polarisation de la lumière transmise, à la fréquence des secteurs de TALBOT, par exemple) leur emploi reste légitime, mais dans la plupart des cas il demeure l'apanage des constructeurs.

(+) Le changement de source n'est pas toujours praticable.

QUATRIEME PARTIE

NOUVELLE METHODE D'ESSAI DE LINEARITE

4.0. INTRODUCTION : PRINCIPE DE LA METHODE

Récapitulons les processus fondamentaux des deux familles d'essais quantitatifs de linéarité.

Les méthodes additives procèdent :

- soit par addition de flux, grâce à l'association de sources lumineuses distinctes (méthodes additives au sens strict) ;
- soit par soustraction de flux, grâce à l'association de dispositifs réducteurs distincts (méthodes soustractives).

Les méthodes multiplicatives procèdent par des modifications ou associations d'absorbeurs destinés à effectuer une multiplication de rapports de flux.

Les absorbeurs étant eux-mêmes des systèmes réducteurs de flux, nous avons envisagé de réunir les avantages des deux groupes de méthodes en associant des absorbeurs distincts selon le schéma d'une méthode soustractive.

L'élaboration d'une méthode d'essai fondée sur ce principe très simple dépend de la possibilité d'associer sans interaction certains absorbeurs neutres hétérogènes (+) avec des absorbeurs homogènes sélectifs, leurs transmissions se composant entre elles selon une loi multiplicative.

Une telle méthode ne suppose pas que la loi de BEER s'applique aux absorbeurs mis en jeu. Mais elle reste soumise aux limitations iné-

vitables imposées par les facteurs d'ordre spectral à toute mesure absorptiométrique. Ces limitations dépendent non seulement des absorbeurs mis en jeu mais aussi de facteurs propres à l'appareil utilisé :

- sensibilité spectrale du récepteur photoélectrique ;
- distribution spectrale de l'énergie incidente dans le faisceau de mesure.

La transmission mesurée est donc une grandeur physique de nature complexe. Il importe de la définir avec soin avant d'étudier les conditions de mise en oeuvre du mode d'essai envisagé.

4.1. CHAPITRE PREMIER

FONDEMENTS THEORIQUES

DE LA METHODE

Pour faire l'étude théorique de la méthode nouvelle dont nous venons d'indiquer le principe, nous devrons tout d'abord définir l'effet d'un unique absorbeur :

- sur le faisceau qui le traverse ;
- sur le photorécepteur qui reçoit le faisceau transmis ;
- sur l'indication donnée par l'absorptiomètre.

Il nous faudra ensuite examiner l'effet d'absorbeurs associés.

Cela nous permettra de dégager les associations à retenir pour un essai de linéarité et de préciser les limites que leur emploi fixe à l'essai.

4.1.1. EFFET D'UN ABSORBEUR UNIQUE.

4.1.1.1. Transmission élémentaire.

Pour notre propos, il nous suffira de décrire le flux énergétique du faisceau incident de la façon très sommaire que voici.

Considérons une surface S traversée par un faisceau (par exemple un plan approximativement perpendiculaire à sa direction moyenne). Le flux d'énergie radiante qui en traverse un petit élément $d\sigma$ entourant l'un de ses points P, pour les longueurs d'onde comprises dans l'intervalle $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ est le flux élémentaire $d\phi_o(P,\lambda)$. Il s'écrit :

$$d\phi_o(P,\lambda) = \phi(P,\lambda)d\sigma d\lambda \ ,$$

où la fonction $\phi(P,\lambda)$ est la densité de flux.

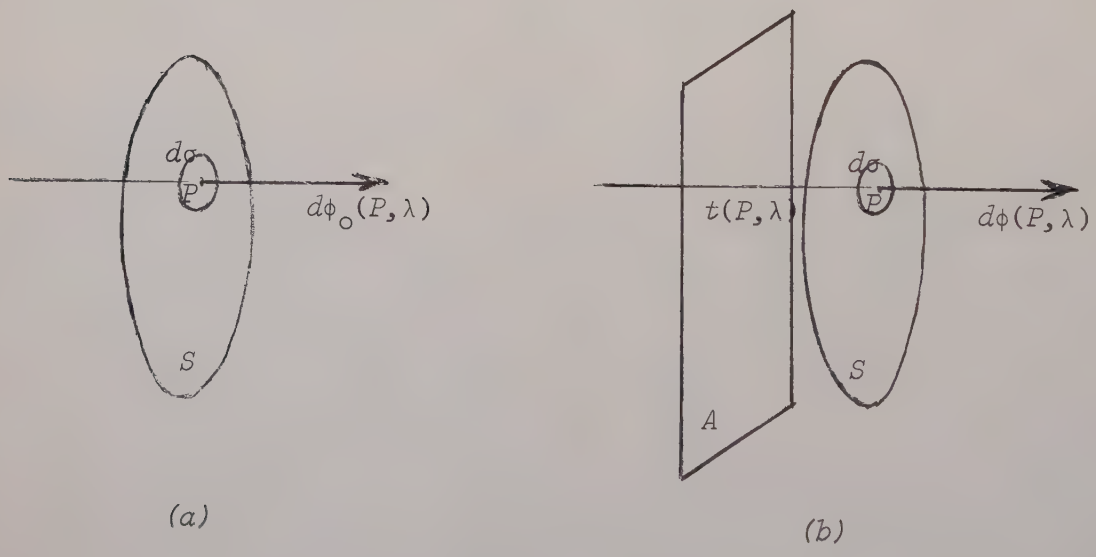


Fig. 1.

(a): sans absorbeur - (b): en présence d'un absorbeur.

Supposons qu'un absorbeur A intercepte le faisceau avant qu'il atteigne la surface S.

Soit $t(P,\lambda)$ le rapport des densités de flux, au point P et pour l'intervalle de longueur d'onde $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, en la présence et en l'absence de l'absorbeur A. Nous appellerons cette fonction sa transmission élémentaire.

Le flux élémentaire devient alors, après traversée de l'absorbeur :

$$d\phi_1(P,\lambda) = \phi(P,\lambda)\ t(P,\lambda)\ d\sigma d\lambda \quad .$$

L'absorbeur A est neutre si sa transmission élémentaire ne dépend pas de la longueur d'onde λ. Il est homogène si elle ne dépend pas du point P (+).

4.1.1.2. Transmission moyenne.

A. Cas général.

En l'absence de l'absorbeur A, le flux total traversant la surface S s'écrit :

$$\phi_o = \int_S \int_\Lambda \phi(P,\lambda)\ d\sigma d\lambda \ ,$$

(+)Remarquons ici que les points P appartiennent, non à l'absorbeur A, mais à une surface S convenablement placée par rapport à lui. Nous qualifions d'homogène un absorbeur dont l'effet est le même en tout point de la surface S. Il se peut qu'en fait, il soit hétérogène mais que sa situation particulière vis-à-vis de la surface S en uniformise l'effet sur elle (mais peut-être pas sur d'autres sections du faisceau). Pour simplifier les discussions relatives aux associations (sections 4.1.2 et 4.1.3), nous supposerons néanmoins qu'un tel absorbeur est toujours matériellement homogène.

où Λ désigne l'étendue spectrale du faisceau.

En sa présence il s'écrit :

$$\phi_1 = \int_S \int_\Lambda (P,\lambda)\ t(P,\lambda)\ d\sigma d\lambda .$$

La transmission moyenne de l'absorbeur A est le rapport :

$$T = \frac{\Psi_1}{\phi_o} .$$

B. Cas particuliers.

1 - Il est clair que la transmission moyenne est indépendante de la distribution géométrique et spectrale du flux incident si la transmission élémentaire $t(P,\lambda)$ est une constante t, c'est-à-dire si l'absorbeur A est à la fois neutre et homogène.

Les seuls absorbeurs de ce genre disponibles sont les étalons absolus de transmission étudiés dans la section 3.2.2 et dont nous avons alors souligné les inconvénients.

2 - Un autre cas particulier important est celui où les variables P,λ peuvent être séparées dans les fonctions $\phi(P,\lambda)$ et $t(P,\lambda)$, c'est-à-dire où chacune d'elles est le produit de deux facteurs, l'un géométrique, l'autre spectral, notés respectivement :

$f'(P), f''(\lambda)$ pour la densité de flux,

$t'(P), t''(\lambda)$ pour la transmission élémentaire (+).

(+) Voir note page suivante.

Ainsi :

$$\phi(P,\lambda) = f'(P)\ f''(\lambda)\ ;$$

$$t(P,\lambda) = t'(P)\ t''(\lambda).$$

Les domaines d'intégration S, Λ étant fixes, on peut écrire les flux totaux comme les produits :

$$\phi_o = F'_1\ F''_o\ ,$$

$$\phi_1 = F'_1\ F''_1\ ,$$

où les intégrales :

$$F'_o = \int_S f'(P)\ d\sigma\ ,$$

$$F'_1 = \int_S f'(P)\ t'(P)\ d\sigma$$

sont les facteurs géométriques des flux, et les intégrales :

$$F''_o = \int_\Lambda f''(\lambda)\ d\lambda\ ,$$

$$F''_1 = \int_\Lambda f''(\lambda)\ t''(\lambda)\ d\lambda$$

en sont les facteurs spectraux.

(+) *(Note de la page 102)* . . . C'est à dessein que nous n'écrivons pas $\phi'(P)$, $\phi''(\lambda)$ car il est clair que ces fonctions n'ont pas chacune la dimension de la grandeur ϕ. Aucune précaution n'est à prendre pour les transmissions, nombres sans dimensions, mais nous devrons faire d'autres distinctions analogues dans la suite de ce chapitre.

4.1.1.3. Transmission efficace.

A - Cas général.

La transmission efficace de l'absorbeur A, notée T^e, est le rapport des réponses R_1, R_0 du (ou des) photorécepteur en présence de cet absorbeur et en son absence. C'est la grandeur effectivement mesurée par l'absorptiomètre et la seule que puisse "reconstituer" l'essai quantitatif complet de cet appareil.

Supposons que le photorécepteur soit situé après la surface S considérée jusqu'ici. Soit $dR(P,\lambda)$ sa réponse au flux élémentaire $d\phi(P,\lambda)$. Cette réponse élémentaire s'écrit :

$$dR(P,\lambda) = r(\phi,P,\lambda)\, d\sigma\, d\lambda$$

où $r(\phi,P,\lambda)$ est une fonction du point P, de la longueur d'onde λ et de la densité de flux qui leur est relative, variable par rapport à laquelle cette fonction est supposée croissante.

B - Cas particulier.

Si les variables P,λ sont séparées dans les fonctions densité de flux et transmission élémentaire, elles le sont aussi dans la fonction réponse élémentaire si elle est de la forme :

(1) $$r(\phi,P,\lambda) = \left[\phi(P,\lambda)\right]^{\alpha}\ r'(P),\ r''(\lambda).$$

Dans ces conditions, les réponses totales aux flux ϕ_0, ϕ_1 sont les produits :

$$R_0 = \rho'_0\, \rho''_0\,,$$

$$R_1 = \rho'_1\, \rho''_1\,,$$

où les intégrales :

$$\rho'_0 = \int_S \left(f'(P)\right)^{\alpha} r'(P)\, d\sigma ,$$

$$\rho'_1 = \int_S \left(f'(P)\, t'(P)\right)^{\alpha} r'(P)\, d\sigma$$

sont les facteurs géométriques des réponses, et les intégrales :

$$\rho''_0 = \int_\Lambda \left(f''(\lambda)\right)^{\alpha} r''(\lambda)\, d\lambda ,$$

$$\rho''_1 = \int_\Lambda \left(f''(\lambda)\, t''(\lambda)\right)^{\alpha} r''(\lambda)\, d\lambda$$

sont leurs facteurs spectraux.

La condition (1) est plus large que la linéarité et on peut admettre qu'elle est toujours satisfaite avec une approximation suffisante (+). Nous la supposerons toujours réalisée.

On peut l'exprimer en disant que la réponse des photorécepteurs mis en jeu est parabolique ou "log-linéaire".

4.1.1.4. Transmission indiquée.

Il convient de distinguer ici entre les appareils à simple et à double faisceau.

(+) Ce point a été étudié au paragraphe 1.3.3.1.B (p. 32).

A. Cas d'un appareil à simple faisceau.

La transmission indiquée T^i est le rapport des indications I_1, I_0 correspondant aux réponses R_1, R_0 du photorécepteur.

Soit :

$$I = g(R) \ ;$$

alors :

$$T^i = \frac{I_1}{I_0} = \frac{g(R_1)}{g(R_0)} \ .$$

B. Cas d'un appareil à double faisceau.

1 - Si l'appareil est à zéro électrique, la transmission indiquée T^i est fonction des deux réponses R_0, R_1 :

$$T^i = h(R_0, R_1) \qquad (2)$$

2 - Si l'appareil est à zéro optique, elle est fonction, non des réponses R_0, R_1 mais de la position prise par l'absorbeur variable de compensation pour les rendre égales.

4.1.2. EFFET D'ABSORBEURS ASSOCIES.

Nous nous placerons encore successivement dans le cas d'un appareil à simple faisceau pour une association d'absorbeurs en série, et dans celui d'un appareil à double faisceau pour une association en parallèle.

4.1.2.1. Association en série.

A. Définition.

Deux absorbeurs A_1, A_2 sont associés en série sur un faisceau s'ils sont placés à la suite l'un de l'autre sur son trajet. Une telle association est notée $A_1 + A_2$.

Considérons une surface S située après ces deux absorbeurs. En leur absence, la densité de flux y serait $\phi(P,\lambda)$, en leur présence elle y est $\phi_{1+2}(P,\lambda)$.

Supposons que les transmissions élémentaires $t_1(P,\lambda)$, $t_2(P,\lambda)$ des absorbeurs A_1, A_2 ne soient pas modifiées du fait de l'association effectuée. Il existe alors entre les densités de flux la relation :

$$\phi_{1+2}(P,\lambda) = \phi(P,\lambda) \cdot t_1(P,\lambda) \cdot t_2(P,\lambda).$$

Autrement dit, les transmissions élémentaires se composent par multiplication.

Nous dirons que les absorbeurs associés sont sans interaction si leurs transmissions moyennes et efficaces se composent de la même façon.

B. Transmission moyenne.

1. L'association en série de filtres neutres homogènes serait évidemment sans interaction s'il était possible d'éviter les réflexions multiples sur leurs faces. Cela n'est pratiquement pas possible (voir paragraphe 3.1.3.2).

2. Deux absorbeurs neutres et hétérogènes ne sont pas sans

interaction excepté dans le cas très particulier où les transmissions élémentaires sont chacune fonction d'une coordonnée du point P sur la surface F : encore faut-il que la densité de flux $\phi(P,\lambda)$ puisse, elle aussi, être mise sous la forme d'un produit de fonctions d'une seule à la fois de ces coordonnées (fig. 2).

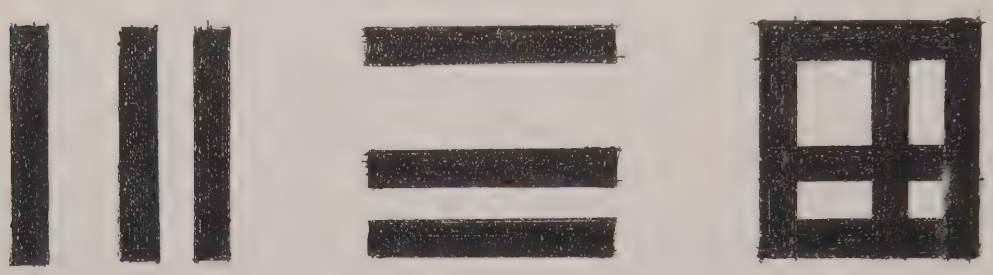


Fig. 2

3 - Si l'un des absorbeurs est neutre et hétérogène et l'autre homogène (et sélectif) et si la densité de flux $\phi(P,\lambda)$ est à variables séparées, les absorbeurs sont en principe sans interaction. Il existe effectivement de tels couples d'absorbeurs réellement sans interaction, par exemple celui formé par une grille noircie (à pouvoir réflecteur sensiblement nul) et une cuve contenant un liquide coloré limpide (ou bien un filtre homogène).

Dans un tel cas, étant données (par exemple) les conditions :

$$\phi(P,\lambda) = f'(P)\, f''(\lambda),$$

$$t_1(P,\lambda) = t'_1(P),$$

$$t_2(P,\lambda) = t''_2(\lambda),$$

la transmission élémentaire de l'association $A_1 + A_2$ s'écrit :

$$t(P,\lambda) = t'_1(P)\ t''_2(\lambda).$$

Le flux total en l'absence d'absorbeur étant :

$$\phi_o = F'_o\ F''_o \quad ,$$

on a pour flux transmis :

- par l'absorbeur A_1 seul :

$$\phi_1 = F'_1\ F''_o \ ;$$

- par l'absorbeur A_2 seul :

$$\phi_2 = F'_o\ F''_2 \ ;$$

- par l'association $A_1 + A_2$:

$$\phi_{1+2} = F'_1\ F''_2 \quad .$$

Les transmissions moyennes sont donc :

$$T_1 = \frac{\phi_1}{\phi_o} = \frac{F'_1}{F'_o} \quad ,$$

$$T_2 = \frac{\phi_2}{\phi_o} = \frac{F''_2}{F''_o} \quad ,$$

$$T_{1+2} = \frac{\phi_{1+2}}{\phi_o} = \frac{F'_1\ F''_2}{P'_o\ F''_o} = T_1 \cdot T_2 \quad .$$

C. Transmission efficace.

En ajoutant aux hypothèses précédentes (cas n° 3) celle déjà faite sur la réponse du photorécepteur, la séparation des variables P,λ étant conservée, les transmissions efficaces des absorbeurs A_1, A_2 sont elles aussi sous forme de produits ; par suite, celle de l'association $A_1 + A_2$ s'écrit :

(3) $$T^e_{1+2} = T^e_1 \, T^e_2 \, .$$

En résumé il n'est généralement possible d'associer en série que des absorbeurs de genres différents.

D. Equivalence de deux absorbeurs.

1. Deux absorbeurs A_1, A_2 sont équivalents sur un certain absorptiomètre à simple faisceau s'ils ont pour lui la même transmission efficace.

Le flux de référence ϕ_o étant le même pour les deux mesures, les réponses R_1, R_2 aux flux transmis par l'un et l'autre sont égales et par suite les transmissions indiquées le sont aussi. Nous exprimons ce fait par la notation :

$$A_1 \equiv A_2 \, .$$

2. De façon analogue, on dira qu'un absorbeur A_3 est équivalent à l'association en série $A_1 + A_2$ si entre les transmissions indiquées existe l'égalité :

$$T^i_3 = T^i_{1+2}$$

qui implique celle des transmissions efficaces :

$$T^{e}_{3} = T^{e}_{1+2} \quad .$$

On écrira :

$$A_{3} = A_{1} + A_{2} \quad .$$

4.1.2.2. Association en parallèle.

A - Définition.

Deux absorbeurs A, B sont associés en parallèle sur un appareil à double faisceau si le plus absorbant (A, par hypothèse) est placé sur le trajet du faisceau de mesure en même temps que l'autre est placé sur le trajet du faisceau de référence. Une telle association est notée A-B.

Pour alléger l'écriture, nous représenterons par M et R les réponses des photorécepteurs aux flux transmis respectivement par le canal de mesure et par le canal de référence.

B - Cas des appareils à double faisceau et à zéro électrique.

1 - Sur ces appareils, les absorbeurs A, B associés sont certainement sans interaction car chacun d'eux atténue le flux de son faisceau de façon tout-à-fait indépendante de l'autre.

Les réponses $M(A)$ et $R(B)$ sont dans le rapport des transmissions efficaces respectives des absorbeurs A, B si, comme il est habituel, les flux initiaux des deux faisceaux sont identiques (+).

(+) note page suivante.

Nous dirons alors que l'association A-B , sans interaction, est équivalente à un absorbeur A_1 unique, de transmission efficace $T^e(A_1)$ donnée par la relation :

$$(4) \qquad T^e(A_1) = \frac{T^e(A)}{T^e(B)} = \frac{M(A)}{R(B)} \quad .$$

On écrira :

$$A_1 \equiv A\text{-}B \ .$$

2 - La transmission indiquée dépend des réponses M,R d'une façon qui varie avec le montage de l'appareil.

On peut admettre qu'elle est seulement fonction du rapport $\frac{M}{R}$ si les réponses sont comparées avant l'amplification, qui porte en fait sur le "courant nul" (balance current) du système en pont servant à la comparaison ((10) p. 152, (178) p. 196).

Nous allons montrer que lorsque cette comparaison est faite après amplification, l'indication est encore uniquement fonction du rapport $\frac{M}{R}$ si les conditions suivantes sont réalisées :

a) l'amplificateur (ou, s'il y en a un par canal, chacun des amplificateurs) a une courbe de fonctionnement linéaire ou parabolique;

(+) *(Note de la page 111)*. Si les flux initiaux ne sont pas identiques, ce qui peut arriver par suite d'une dissymétrie dans la construction de l'appareil, on doit simplement écrire :

$$T^e(A_1) = \frac{M(A)}{R(B)} \ .$$

Tout se passe alors comme si dans leur association en parallèle les absorbeurs A,B présentaient une interaction. Ici la possibilité de composer les transmissions efficaces dépend donc de l'appareil.

b) l'indication I n'est fonction que du rapport des courants amplifiés $i(M)$, $i'(R)$;

c) s'il y a deux amplificateurs, le flux initial ϕ_o est tel que la réponse de l'un des canaux (par exemple R) soit constante.

S'il y a deux amplificateurs (1) et (2), les courants amplifiés (+) s'écrivent, dans la première hypothèse :

$$i(M) = k_1 M^{\alpha_1} ,$$

$$i'(R) = k_2 R^{\alpha_2} ;$$

S'il n'y a qu'un seul amplificateur, les exposants α_1 et α_2 sont égaux.

L'hypothèse (b) s'écrit alors :

$$I = f\left(\frac{i(M)}{i'(R)}\right) = \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{M}{R}\right)^{\alpha} R^{\alpha_1 - \alpha_2}$$

Si $\alpha_1 \neq \alpha_2$, le facteur $R^{\alpha_1 - \alpha_2}$ est constant d'après l'hypothèse c).

Si $\alpha_2 = \alpha_2$, ce facteur est égal à l'unité et cette dernière hypothèse n'est pas nécessaire.

Finalement, l'indication I s'écrit :

$$I = \text{constante} \times \left(\frac{M}{R}\right)^{\alpha_1} = g\left(\frac{M}{R}\right) .$$

(+) déduction faite des courants d'obscurité (dark current) pour lesquels ces appareils ont en général un dispositif de compensation.

Dans tous les autres cas il faut craindre l'effet d'un amplificateur non linéaire et s'en tenir à la relation générale (2) qui s'écrit ici :

$$T^i = h(R,M) \quad .$$

Il n'est alors pas sûr que l'équivalence d'un absorbeur A_1 et d'une association en parallèle (A-B) coïncide avec l'égalité des transmissions indiquées.

C - Cas des appareils à double faisceau et à zéro optique.

Sur ces appareils chacun des faisceaux franchit obligatoirement un absorbeur ajustable :

- soit l'absorbeur de tarage Z,
- soit l'absorbeur de compensation C.

L'introduction d'un nouvel absorbeur sur l'un ou l'autre faisceau constitue donc en fait une association en série, qui doit être sans interaction, c'est-à-dire pour laquelle cet absorbeur doit être composable avec celui déjà présent sur le même faisceau.(+).

Les absorbeurs de tarage et de compensation sont neutres, et d'ordinaire hétérogènes. On peut donc leur associer uniquement des absorbeurs homogènes (++).

(+) Dans la conception et l'usage ordinaire des appareils de ce genre, il n'est pas toujours tenu compte de ces restrictions, pourtant inévitables.

(++) Si les absorbeurs C,Z sont homogènes ("coins gris") leur pouvoir réfléchissant interdit toute mesure absolue sur des absorbeurs également réfléchissants (cuves, filtres). Les appareils qui en sont pourvus ne peuvent donc servir qu'à des mesures comparatives, c'est-à-dire dont le tarage s'effectue sur un "blanc".

Dans ce cas, si les conditions de séparation des variables sont réalisées pour chaque faisceau, chacune des réponses M,R est le produit d'un facteur géométrique, noté μ', ρ' et d'un facteur spectral, noté μ'', ρ'', et l'on a, lors de toute mesure :

$$\mu' \mu'' = \rho' \rho'' .$$

Nous devons distinguer selon que l'absorbeur de compensation C atténue le faisceau de référence ou le faisceau de mesure.

1) L'absorbeur C atténue le faisceau de référence (fig. 3 a, 3 b, p.116).

On aura pour le faisceau de mesure l'égalité des réponses :

$$M(Z+A) = \mu'(Z)\ \mu''(A), \tag{5}$$

où $\mu'(Z)$, facteur géométrique de la réponse, est dû à l'absorbeur Z et $\mu''(A)$, son facteur spectral, est dû à l'absorbeur A.

De même, pour le faisceau de référence, on a l'égalité :

$$R(C+B) = \rho'(C)\ \rho''(B) . \tag{6}$$

Enfin les réponses M et R sont égales :

$$M(Z+A) = R(C+B) . \tag{7}$$

L'absorbeur de compensation C est dans la même situation (c'est-à-dire a la même transmission efficace) pour l'association en parallèle

$A - B$ et pour un unique absorbeur équivalent A_1 :

$$A_1 \equiv A - B \ .$$

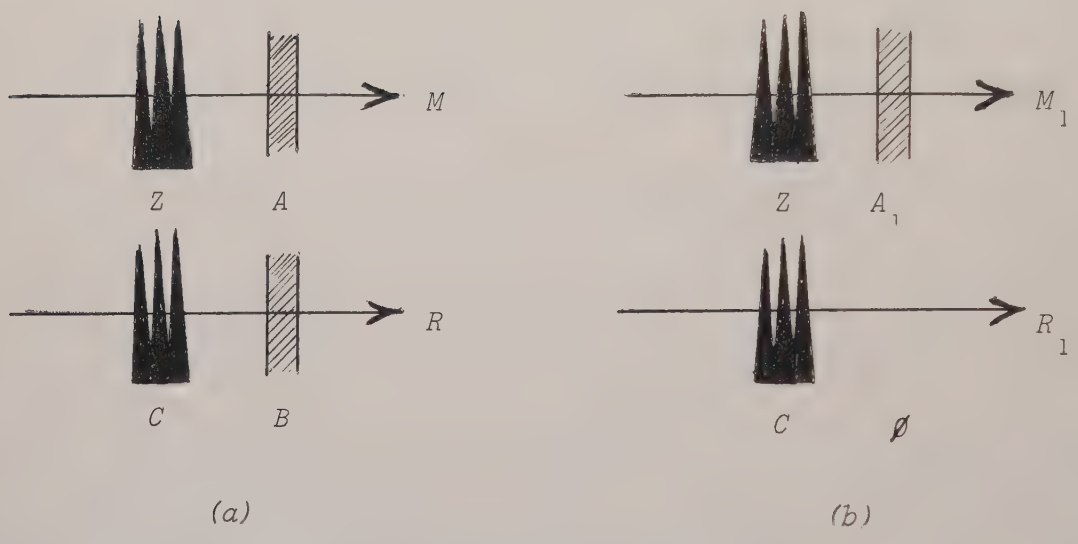


Fig. 3.

En présence de l'absorbeur A_1 seul, les réponses s'écrivent :

$$M_1 = \mu'(Z)\ \mu''(A_1) \ ,$$

$$R_1 = \rho'(C)\ \rho''(\emptyset) \ ,$$

$$M_1 = R_1 \ .$$

Les termes $\mu'(Z)$, $\rho'(C)$ étant les mêmes que dans les égalités (5) et (6), il vient :

(8)
$$\frac{\mu''(A)}{\mu''(A_1)} = \frac{R}{R_1} = \frac{\rho''(B)}{\rho''(\emptyset)} \ .$$

2) L'absorbeur de compensation C atténue le faisceau de mesure.

On doit permuter Z et C dans le calcul précédent : on aboutit évidemment au même résultat.

Les transmissions efficaces $T^e(A)$, $T^e(A_1)$, $T^e(B)$ étant proportionnelles aux réponses $\mu''(A)$, $\mu''(A_1)$, $R(B)$ la relation (8) entraîne :

$$T^e(A_1) = \frac{T^e(A)}{T^e(B)} \quad . \tag{9}$$

4.1.3. ASSOCIATIONS D'ABSORBEURS PERMETTANT UN ESSAI DE LINEARITE : PRINCIPE DE NOTRE METHODE.

Nous allons étudier quelles suites d'absorbeurs il est possible de construire à l'aide des associations précédentes et l'usage qu'on peut en faire pour un essai de linéarité.

4.1.3.1. Emploi d'associations en série sur un appareil à simple faisceau.

Ajustons une suite d'absorbeurs homogènes $A_1, A_2, \ldots, A_j, \ldots$, en sorte qu'ils soient équivalents, le premier à un absorbeur neutre B, chacun des autres, A_j, à l'association en série du précédent, A_{j-1} avec l'absorbeur B :

$$A_1 \equiv B \quad ,$$

$$A_2 \equiv B + A_1 \quad ,$$

.....

$$A_j \equiv B + A_{j-1} \quad ,$$

.....

Si les conditions de séparation des variables sont réalisées il existe entre les transmissions efficaces T^e_j des absorbeurs A_j et celle de l'absorbeur B, notée T^e_0, les relations suivantes, qui découlent de l'équation (3) :

$$T^e_1 = T^e_0 \quad ,$$

$$T^e_2 = T^e_0 \cdot T^e_1 \quad ,$$

(10)

.....

$$T^e_j = T^e_0 \cdot T^e_{j-1} \,,$$

.....

Nous avons ainsi construit une suite d'absorbeurs homogènes dont les transmissions efficaces sont en progression géométrique de raison T^e_0 :

(11)

$$T^e_j = T^{e\,j}_0 \quad .$$

4.1.3.2. Emploi d'associations en parallèle sur un appareil à double faisceau.

On peut toujours effectuer une construction analogue à la précédente sur le seul faisceau de mesure d'un absorptiomètre à double faisceau.

Mais dans la plupart des cas, il est aussi permis de procéder par des associations en parallèle, dont les possibilités sont plus grandes. En effet, on ne peut associer en série qu'un absorbeur homogène et un absorbeur hétérogène, tandis qu'on peut mettre en parallèle n'importe quel couple d'absorbeurs homogènes, ou même hétérogènes si l'appareil est à zéro optique. Lorsqu'elle est possible, l'association en parallèle est donc préférable.

A - L'appareil est à zéro électrique.

Si la transmission indiquée dépend uniquement du rapport des réponses M et R, elle est la même pour toutes les associations en parallèle équivalentes à un même absorbeur et pour cet absorbeur lui-même.

Lorsque cela n'est pas certain, il est interdit (cf. paragraphe 4.1.2.2) de considérer comme équivalent à une association en parallèle donnée, tout absorbeur fournissant la même indication qu'elle : ce mode d'association se trouve exclu.

La validité de la construction qui suit se limite donc au premier cas.

Ajustons une suite d'absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... tels que le premier, A_1 soit équivalent à un absorbeur B et que l'association en parallèle avec B de chacun des autres, A_j soit équivalente au précédent A_{j-1}

$$A_1 \equiv B \ ,$$

$$A_2 - B \equiv A \ ,$$

....

$$A_j - B \equiv A_{j-1} \ ,$$

....

En vertu de la relation (*4*), entre les transmissions efficaces T^e_j des absorbeurs A_j et celle de l'absorbeur B, notée T^e_o, existent les relations (*10*) déjà rencontrées.

Les transmissions efficaces des absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... sont donc encore en progression géométrique de raison T^e_o (équation *11*).

Aucune hypothèse, observons-le, n'a été faite sur la nature des absorbeurs considérés.

B - L'appareil est à zéro optique.

La construction précédente reste applicable dans la mesure où, les conditions de séparation des variables étant réalisées, l'absorbeur de compensation est composable en série avec les absorbeurs placés sur le même faisceau.

Si nous supposons les absorbeurs de compensation C et de tarage Z hétérogènes, comme ils le sont ordinairement, et les absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... et B homogènes, il résulte clairement du paragraphe 4.1.2.2 C, par application de la relation (*9*), que les transmissions T^e_j seront encore en progression géométrique, satisfaisant à la relation (*11*).

Nous allons cependant voir que, tout compte fait, la nature des absorbeurs associés en série avec l'absorbeur de tarage importe peu.

Supposons, pour fixer les idées, l'absorbeur C placé sur le canal de référence, et désignons par C_0, C_1, C_2,..., C_j,... ses différents états.

En l'absence d'absorbeur extérieur à l'appareil, l'association en parallèle $Z - C_0$ est équivalente à l'absence complète d'absorbeur sur les faisceaux, notés $\emptyset$ ("vide") :

$$Z - C_0 \equiv \emptyset .$$

Lors de chaque mesure, les réponses M et R et les transmissions efficaces pour les deux faisceaux étant respectivement égales, l'association en parallèle des absorbeurs placés sur les deux canaux est encore équivalente au vide. On a donc les équivalences :

$$Z - C_0 \equiv \emptyset ,$$

$$(A_1 + Z) - (B + C_0) \equiv \emptyset ,$$

$$(A_1 + Z) - C_1 \equiv \emptyset ,$$

$$(A_2 + Z) - (B + C_1) \equiv \emptyset ,$$

$$(A_2 + Z) - C_2 \equiv \emptyset ,$$

$$\cdots\cdots$$

$$(A_j + Z) - (B + C_{j-1}) \equiv \emptyset ,$$

$$(A_j + Z) - C_j \equiv \emptyset \quad ,$$

.....

Il en résulte les équivalences (sur le faisceau de référence) :

$$B + C_0 \equiv C_1 \quad ,$$

$$B + C_1 \equiv C_2 \quad ,$$

....

$$B + C_{j-1} \equiv C_j \quad ,$$

....

Ces équivalences sont formellement semblables à celles rencontrées au paragraphe 4.1.3.1. Par application de l'équation (3), elles conduisent à la relation suivante entre les transmissions efficaces sur le faisceau de référence :

$$T^e(C_j) = T^e(C_0) \cdot (T^e_0)^j \qquad j = 1, 2, \ldots,$$

où T^e_0 est la transmission efficace de l'absorbeur B sur ce faisceau.

En outre :

$$T^e(Z) = T^e(C_0) \quad ,$$

$$T^e(A_1 + Z) = T^e(C_1) \quad ,$$

$$T^e(A_j + Z) = T^e(C_j) \quad ,$$

Par suite :

$$T^e(A_j + Z) = T^e(Z) \cdot (T^e)^j \quad , \quad j = 1, 2, \ldots$$

Tout se passe donc comme si les absorbeurs A_j étaient composables en série avec l'absorbeur Z et avaient sur le faisceau de mesure les transmissions efficaces données par la relation (11) :

$$T^e_j = T^{e\,j} \quad .$$

Il en serait naturellement de même si l'absorbeur C était placé sur le canal de mesure.

4.1.3.3. Application à l'essai des absorptiomètres.

D'après le paragraphe précédent, on peut, dans tous les cas, construire par récurrence une suite d'absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... dont les transmissions efficaces sont en progression géométrique.

Il est donc possible de contrôler la linéarité de la fonction :

$$D^i = f(D^e)$$

ou de la fonction :

$$\log T^i = f(\log T^e)$$

en comparant entre elles les indications D^i ou T^i (+) correspondant à ces absorbeurs :

(+) ces dernières, par l'intermédiaire de leurs logarithmes.

- les transmissions T^i doivent être en progression géométrique ;

- les densités optiques D^i (et les log T^i) doivent être en progression arithmétique.

Si les indications ne suivent pas la progression voulue, on peut les linéariser (ou linéariser leurs logarithmes) par un barême de correction convenable, rapporté à une droite de référence arbitraire (voir paragraphe 2.2.1.1).

Nous entendons par "droite de référence" une relation linéaire entre les variables D^e, D^i ou log T^e, log T^i, définie par une hypothèse faite sur la valeur D^e ou T^e de l'un des absorbeurs (dit absorbeur de référence), et par rapport à laquelle sont calculés les écarts à la linéarité.

Par exemple, une telle droite sera définie par l'hypothèse qu'une lecture T^i_n ou D^i_n est exacte :

$$T^e_n = T^i_n \quad , \quad D^e_n = D^i_n \quad .$$

Les densités optiques efficaces de la suite des absorbeurs $A_1, \ldots, A_j, \ldots, A_n, \ldots$ sont en progression arithmétique, d'après la relation (11). L'hypothèse faite entraîne alors les égalités :

$$D^e_j = \frac{j}{n} D^e_n = \frac{j}{n} D^i_n \qquad j = 1, 2, \ldots .$$

Les termes $\delta(D^i_j)$ du barême de correction de linéarité se calculeront donc par la relation :

$$\delta(D^i_j) = \frac{j}{n} D^i_n - D^i_j \qquad j = 1, 2, \ldots .$$

Ainsi les corrections s'effectueront par addition d'un terme correctif à chaque lecture faite, conformément à la relation (1) du paragraphe 2.2.1.3.

En termes de transmissions on aura :

$$\delta(T^i_j) = (T^i_n)^{\frac{j}{n}} - T^i_j \qquad j = 1, 2, \ldots,$$

puisque la linéarisation porte sur les logarithmes des transmissions.

4.1.4. LIMITATION THEORIQUE DE CE PROCEDE D'ESSAI DE LINEARITE.

Les limites de ce mode d'essai résultent des hypothèses faites.

4.1.4.1. *Cas des appareils à double faisceau et zéro électrique.*

Nous avons précisé plus haut (paragraphe 4.1.2.2) les conditions indispensables à l'application de ce mode d'essai aux appareils à double faisceau et à zéro électrique.

Il n'y en a aucune si le zéro précède l'amplification. S'il la suit, l'indication I dépend uniquement du rapport des intensités $i(M)$, $i'(R)$ et la condition b) du paragraphe 4.1.2.2 est toujours réalisée.

On peut admettre qu'il en est de même pour la condition a) relative aux amplificateurs s'ils sont à courant alternatif. C'est d'ailleurs une condition très large ; les résultats de HERMANN (83) montrent qu'elle est aussi remplie par les étages d'amplification des photomultiplicateurs.

La troisième condition c) est réalisée sur la majorité des appareils à double faisceau par la variation de la largeur de la fente d'entrée du monochromateur. Celle-ci est asservie (ou suit un "programme de fente") en sorte que l'énergie transmise par le canal de référence soit maintenue à peu près constante (+).

4.1.4.2. Autres cas.

Dans tous les autres cas, pour que la construction de la suite d'absorbeurs $A_1, A_2, \ldots, A_j, \ldots$ conduise à des transmissions efficaces en progression géométrique, il faut que la densité de flux et la réponse du photorécepteur satisfassent aux conditions de séparation des variables.

1 - La première condition, relative aux faisceaux, est satisfaite si l'absorptiomètre est à filtres (homogènes donc engendrant une distribution spectrale uniforme dans l'espace).

Elle est très plausible s'il est à monochromateur. En effet, les différents rayonnements élémentaires de la bande passante d'un monochromateur ne sont sensiblement séparés dans l'espace - et encore de façon imparfaite - que dans le voisinage des plans conjugués de celui de sa fente de sortie et la surface photosensible du photorécepteur (++) si la localisation est bien faite. Il n'y a pratiquement pas de séparation dans toute section du faisceau suffisamment éloignée de ces plans et susceptible d'être prise par la surface S que nous avons considérée au paragraphe 4.1.2.1.

(+) Il est d'ailleurs souvent possible d'effectuer manuellement ce réglage.

(++) ou un plan qui lui est tangent.

2 - La seconde condition, relative au photorécepteur, dont la réponse est supposée log-linéaire (équation (1) paragraphe 4.1.1.3 B), est beaucoup moins restrictive que celle, dégagée par FLEURY (60) que requiert l'emploi des disques de TALBOT (réponse linéaire).

En effet, elle permet d'appliquer la méthode à des récepteurs dont la courbe de réponse $R = f(\phi)$ est légèrement arquée et peut être représentée par une équation de la forme citée :

$$R = \beta \cdot \phi^{\alpha}$$

avec une approximation suffisante (+).

En conclusion, sur le plan théorique, la méthode d'essai que nous proposons paraît applicable au plus grand nombre des absorptiomètres existants.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons ce qu'il faut en attendre sur le plan pratique.

(+) Une vérification indirecte de ces hypothèses peut se faire en recoupant un barême de correction établi grâce à elles avec celui que fournirait un essai semblable, mais effectué en réduisant les flux à l'aide de l'étalon *E* de transmission efficace 0,5 décrit dans la suite de ce travail (sixième partie).

4.2. CHAPITRE SECOND

MATERIEL ET SCHEMAS OPERATOIRES

Des considérations théoriques développées dans la première partie du chapitre précédent (sections 4.1.1 et 4.1.2) nous avons déduit une nouvelle méthode d'essai (section 4.1.3).

Comme nous l'avons vu, ses hypothèses fondamentales sont assez larges pour être applicables à tous les absorptiomètres courants.

Il reste donc à préciser les modalités de sa mise en oeuvre, qui résultent des objectifs accessoires que nous avons fixés :

- simplicité de l'appareillage,
- banalité des conditions de fonctionnement de l'appareil au cours de l'essai.

Nous étudierons successivement le matériel nécessaire à l'essai de linéarité et les schémas opératoires applicables aux différents types d'absorptiomètres. Nous terminerons par une revue des différents essais possibles.

4.2.1. MATERIEL NECESSAIRE.

4.2.1.1. L'absorbeur de base B.

La construction de la suite des absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... telle qu'elle a été envisagée théoriquement dans la section 4.1.3 du chapitre précédent, fait intervenir un absorbeur B que nous appellerons l'absorbeur de base (en pratique il apparaîtra indispensable uniquement pour l'essai des appareils à simple faisceau).

Pour un essai de linéarité, il n'est pas nécessaire de connaître avec précision sa transmission efficace (+) mais elle doit rester constante tout au long de l'essai. En particulier, comme cet absorbeur doit être introduit puis ôté à plusieurs reprises, il importe que la géométrie du faisceau étant supposée invariable, sa mise en place soit parfaitement reproductible. On peut s'assurer de sa permanence par la répétition de sa mesure avant et après l'essai.

En outre, s'il doit être associé à un absorbeur ajustable, il ne doit pas présenter d'interaction avec lui.

Compte tenu de ces conditions, le choix de l'absorbeur de base se fera en fonction des associations requises pour l'essai, c'est-à-dire du type d'appareil considéré et des absorbeurs ajustables disponibles.

A - Cas d'un absorbeur de base hétérogène.

On choisira un absorbeur hétérogène (et neutre) pour les associations en série de l'essai d'un appareil à simple faisceau lorsque les

(+) nous verrons dans la section 4.2.2 qu'il est sage de la choisir voisine de 80 ou 90 pour cent.

absorbeurs ajustables seront homogènes (et sélectifs).

Le plus simple sera une grille, montée sur un support articulé sans jeu permettant de l'introduire dans le faisceau et de l'en ôter. La difficulté est de trouver une grille de transmission suffisante : une grille de fils très fins de nylon noir, tendus sur un cadre rigide convient bien dans le domaine visible. Si les fils étaient métalliques, ils devraient être noircis de telle sorte que leur pouvoir réflecteur soit sensiblement nul. L'effet d'un pouvoir réflecteur non nul fera l'objet d'une discussion approfondie au paragraphe 5.1.2.1.

REMARQUE.

Pour effectuer l'essai dans les conditions aussi proches que possible de celles des mesures normales de l'appareil, (qui portent en général sur des absorbeurs homogènes : cuves de liquides ou de gaz), il ne convient pas qu'un absorbeur hétérogène soit présent seul dans le faisceau.

Si l'absorbeur de base est hétérogène, il est donc indiqué, lors de la première mesure de l'essai (voir paragraphes 4.1.3.1 et 4.2.2.2) de placer en série avec lui une cuve pleine, très peu absorbante, en présence de laquelle aura été fait le tarage de l'appareil.

Cette cuve "normalisera" les conditions de cette première mesure, en introduisant les réflexions et réfractions parasites habituellement subies par le faisceau. Pour les mesures suivantes, elle sera remplacée par les absorbeurs homogènes ajustés A_1, A_2,..., A_j,... constitués par des cuves analogues.

Sa présence offrira aussi l'avantage de permettre une compensation des interactions possibles entre les cuves et un absorbeur hété-

rogène de pouvoir réflecteur non nul. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 5.1.2.1.

B - Cas d'un absorbeur de base homogène.

On choisira un absorbeur de base homogène (et sélectif) dans tous les autres cas. Il sera constitué par une cuve remplie d'une solution absorbante, non volatile et chimiquement stable. Pour plus de sûreté elle sera bouchée. Cette cuve doit pouvoir être replacée toujours dans la même position et manipulée sans risque de ternissure.

Le choix d'un tel absorbeur de base s'impose lorsqu'il devra être associé en série avec des absorbeurs hétérogènes, c'est-à-dire :

- pour l'essai d'appareils à simple faisceau à l'aide d'absorbeurs réglables hétérogènes ;
- pour l'essai d'appareils à double faisceau à zéro optique dont l'absorbeur de compensation *C* (hétérogène) est sur le canal de référence.

Dans le cas des autres types d'appareils à double faisceau, ce choix n'est pas obligatoire, mais souhaitable pour raison de simplicité. En effet, un absorbeur de base hétérogène, en principe toujours seul sur le faisceau de référence (voir les paragraphes 4.1.3.2 et 4.2.2.3), devrait, pour les motifs donnés plus haut, être constamment associé à une cuve transparente.

REMARQUES.

1. On pourrait être tenté de prendre pour absorbeur de base homogène un filtre de position toujours bien définie. Il satisferait encore aux conditions précédentes s'il était possible, pour "normaliser"

sa mesure comme dans le cas d'une grille, de l'associer sans interaction avec une cuve transparente. Mais il n'en est rien, car la surface du filtre est forcément réfléchissante (voir le paragraphe 3.1.3.2).

2. L'emploi d'une cuve comme absorbeur de base nécessite quelques précautions.

Sa température doit rester constante pendant la durée de l'essai. En effet, la transmission d'un corps absorbant en dépend étroitement si la longueur d'onde utilisée est située sur le "flanc" d'une bande d'absorption.

Il est donc bon d'effectuer l'essai avec une lumière dont la longueur d'onde moyenne est celle d'un maximum d'absorption de la substance qui constitue l'absorbeur *B*. Il n'y a alors aucun intérêt à utiliser d'autres substances pour réaliser les absorbeurs ajustés $A_1,\ldots,A_2$, $A_j,\ldots$

4.2.1.2. Les absorbeurs ajustés.

Dans la réalisation de ces absorbeurs réside la difficulté pratique de notre méthode.

Ils doivent, remarquons-le, présenter les qualités requises de l'absorbeur de base (paragraphe 4.2.1.1).

On peut utiliser des absorbeurs réglables ou des absorbeurs ajustables (mais non réglables par la variation continue d'un paramètre physique).

A. Absorbeurs réglables.

Un même absorbeur réglable peut être tour à tour chacun des absorbeurs A_1, A_2,..., A_j,... de la suite à construire : son emploi apporte une solution commode au problème posé.

1 - Il existe dans le commerce des absorbeurs hétérogènes réglables, grilles inclinables, peignes mobiles, secteurs tournants d'angle opaque variable en marche. A l'exception peut-être de ces derniers (pour les raisons exposées au paragraphe 3.2.2.2), ces dispositifs sont utilisables pour l'essai de linéarité selon notre méthode à la condition d'être associés uniquement à des absorbeurs homogènes.

Ils conviennent donc :

- pour l'essai des appareils à simple faisceau, avec un absorbeur de base homogène ;
- pour l'essai des appareils à double faisceau, exception faite des appareils à zéro optique dont l'absorbeur de compensation est situé sur le canal de mesure.

Naturellement, en vue de "normaliser" les conditions de leur mesure, on évitera de les placer seuls sur un faisceau : on procèdera à leur association avec une cuve transparente, comme il a été dit à propos de l'absorbeur de base (+).

2 - On dispose aussi d'absorbeurs homogènes réglables, qui peuvent servir dans tous les autres cas. Ce sont les cuves à épaisseur variable, remplies de solutions absorbantes convenables.

(+) Il est sans doute inutile de préciser qu'on ne considèrera les valeurs de l'échelle d'opacité d'un tel absorbeur que comme des indications très approximatives.

Ces cuves permettent d'ajuster exactement leur transmission indiquée à une valeur donnée. Leur emploi est très général en spectrométrie infra-rouge, beaucoup plus restreint dans le domaine u.v.-visible, pour lequel il en existe cependant.

Avec de tels absorbeurs, les conditions de l'essai sont parfaitement "banales" (+).

B. Absorbeurs ajustables.

Lorsqu'on ne dispose pas d'une cuve à épaisseur variable, on aura recours à l'ajustement, matériellement très simple, mais un peu fastidieux, de la concentration d'une solution absorbante contenue dans une cuve ordinaire d'épaisseur fixe.

Cette opération se fait par coupage entre des solutions de concentrations inférieure et supérieure à celle qui fournira la valeur cherchée de l'indication.

On connaît de façon approchée quelles densités optiques doivent avoir, selon le schéma utilisé, les absorbeurs à construire. On prépare donc (sans excès de précision), en vue de leur coupage, des dilutions qui, suivant la loi de BEER, auraient à peu près ces densités optiques.

La précision d'un coupage (ou, si l'on préfère, l'imprécision tolérable sur ses proportions) étant d'autant plus grande que les solutions à mélanger sont de concentrations plus voisines, on arrive assez vite, par approches successives, à un ajustage satisfaisant (++).

(+) On pourrait aussi utiliser des cuves à gaz d'épaisseur fixe dont on règlerait la transmission en faisant varier la pression d'un gaz absorbant selon un dispositif inspiré de celui utilisé par JACQUINOT et DUFOUR(93) dans un tout autre but.

(++) On pourrait dire de ces ajustements qu'ils sont "asymptotiques". Il faut remarquer que le réglage de tout paramètre physique à variation continue se fait également par essai et erreur.

L'emploi des récentes cuves à remplissage automatique permet sans doute de faciliter la manipulation, au cours de laquelle on doit veiller à ne pas introduire (lors des mélanges ou des homogénéisations) de bulles d'air, difficiles à décoller des parois de la cuve, ou de particules d'impuretés, instables et diffusantes.

On peut remarquer que nous n'avons dû faire ici d'hypothèse :

- ni sur la largeur de la bande spectrale du rayonnement utilisé ;
- ni sur le comportement des absorbeurs homogènes considérés vis-à-vis de la loi de BEER-LAMBERT.

4.2.2. SCHEMAS OPERATOIRES

4.2.2.1. Généralités.

A. Notion de schéma d'essai.

Un essai de linéarité exige un ensemble de mesures planifiées. Leur succession se représente par un schéma opératoire, qui se divise en un certain nombre d'étapes, aboutissant chacune à la construction d'un absorbeur ajusté, noté A_j (j est le numéro d'ordre ou indice de l'étape et de l'absorbeur construit).

Il résulte du chapitre précédent (paragraphes 4.1.3.1 et 4.1.3.2) que les transmissions de tous les absorbeurs susceptibles d'être construits au cours d'un essai sont des puissances entières de celle, T_o, de l'absorbeur de base, et que leurs densités optiques sont des multiples entiers de sa densité optique D_o (nous supprimons l'indice e pour alléger l'écriture).

La puissance r_j de l'absorbeur A_j dépend du schéma suivi : elle peut être égale à son indice j (comme dans l'équation (11) du chapitre précédent), mais peut en différer. C'est la raison pour laquelle nous lui donnons un symbole particulier :

$$T_j^e = (T_o)^{r_j} \quad ,$$

$$D_j^e = r_j D_o \quad .$$

La structure du schéma d'essai est prévue en fonction de la suite des puissances r_j désirées. Le choix de cette suite dépend :

- de la graduation de l'échelle vérifiée ;
- du nombre et de l'espacement des points qu'on en veut atteindre ;
- du type de l'appareil essayé et des associations d'absorbeurs qu'il autorise ;
- et enfin, des conditions matérielles de l'essai, en particulier de la nature et de la permanence des absorbeurs mis en jeu.

B. Présentation des schémas.

Nous donnerons les schémas qui vont suivre sous trois présentations :

- une présentation détaillée, permettant de suivre le fil conducteur de l'essai ; les renseignements qu'elle donne, utiles pour la compréhension de l'essai, ne le sont pas tous pour son exécution;

- une présentation condensée, où ne sont conservées que les données indispensables à la conduite de l'essai;

- une présentation graphique, destinée à illustrer la progression des différents schémas et à en montrer la parenté.

1 - Présentation détaillée.

Pour chaque mesure seront indiqués :

i) son rang dans l'étape, noté par lettres a, b, c, précédées du numéro d'ordre (1, 2,...) de l'étape si elle est inductive ;

ii) le ou les absorbeurs présents sur chaque faisceau, exception faite des absorbeurs de tarage ou de compensation inclus dans l'appareil et de la cuve transparente considérée au paragraphe 4.2.1.1 ; le symbole $\emptyset$ représentera comme toujours l'absence d'absorbeurs (autres que ces derniers) sur un faisceau ;

iii) la lecture faite, en transmission (T_j^i) ou en densité optique (D_j^i), l'indice j étant celui de l'absorbeur dont elle est (ou a été) la mesure ; cet indice est le numéro d'ordre de l'étape au cours de laquelle cette lecture est (ou a été) faite pour la première fois ; les lectures obligatoires, pour l'obtention desquelles un absorbeur doit faire l'objet d'un ajustement, seront, comme lui-même, suivies du signe $\S$(+) ;

iiii) la transmission et la densité optique efficace de l'absorbeur construit ou des associations faites (++) ; ces valeurs sont exprimées en fonction de celle de l'absorbeur de base, à l'aide de la puissance r_j.

(+) Une lecture obligatoire étant la répétition d'une lecture antérieure, toutes les lectures sont obligatoires sauf lorsque leurs indices apparaissent pour la première fois dans le schéma d'essai.

(++) c'est-à-dire des absorbeurs qui, placés sur le faisceau de mesure, le canal de référence étant vide, leurs seraient équivalents.

2 - Présentation condensée.

Pour chaque étape seront indiqués :

i) les indices j des lectures faites lors des différentes mesures de l'étape;

ii) la puissance r_j de l'absorbeur A_j construit.

Les seules lectures non obligatoires (et qui devront être relevées) sont celles dont l'indice se rencontre pour la première fois.

Ces renseignements suffisent pour le déroulement de l'essai.

3 - Présentation graphique.

La représentation graphique des schémas d'essai est à deux dimensions :

- en abcisses (entières) est portée la succession des mesures ;

- en ordonnées sont portées les densités optiques efficaces des absorbeurs construits (ou de leurs associations). Les densités optiques indiquées (ou calculées), qui en diffèrent peu, sont portées sur un axe parallèle.

Chaque absorbeur est représenté par un vecteur parallèle à l'axe des ordonnées et dont le module est égal à sa densité optique efficace.

A l'association en série $(A + B)$ correspond l'addition vectorielle $A + B$, à l'association en parallèle $(A \dashv B)$ correspond la soustraction $A - B$.

Le vecteur représentatif d'un absorbeur est donc orienté dans le sens positif si cet absorbeur est sur le faisceau de mesure, dans le

sens négatif s'il est sur le faisceau de référence.

Pour chaque schéma, la courbe en pointillé montre la croissance de la suite des absorbeurs construits. Les sommets des lignes brisées en trait plein donnent la suite des lectures faites au cours de l'essai.

Nous distinguerons, comme toujours, selon qu'il s'agit d'un appareil à simple faisceau, autorisant des associations en série, ou d'un appareil à double faisceau autorisant les associations en parallèle.

4.2.2.2. Cas d'un appareil à simple faisceau.

A - Schéma fondamental S (+).

Le seul schéma d'essai possible comporte l'association d'absorbeurs en série. Son principe a été indiqué au paragraphe 4.1.3.1. Cela tient au fait qu'on ne peut effectuer sans interaction l'association en série de deux absorbeurs A_j, A_k distincts. La succession obligatoire des étapes donne à la puissance r_j les valeurs entières successives : $r_j = j$.

Par suite :

$$T_j = T_o^j ,$$

$$D_j = j D_o .$$

où T_o et D_o sont la transmission et la densité optique de l'absorbeur de base B dont l'emploi répété ne peut être évité.

(+) S pour "série".

Le tableau détaillé est le suivant :

Numéro de l'étape et rang de la mesure		1 a	1 b	2 a	2 b
Absorbeurs présents sur le faisceau M		B	A_1 §	A_1+B	A_2 §
Indication	en transmission T_j^i	T_1^i	T_1^i §	T_2^i	T_2^i §
	en densité optique D_j^i	D_1^i	D_1^i §	D_2^i	D_2^i §
Transmission efficace	T_j	T_0		$(T_0)^2$	
Densité optique efficace	D_j	D_0		$2\,D_0$	

Schéma S (forme détaillée).

Dans le tableau condensé suivant ne figurent que les indices des lectures faites et les puissances des absorbeurs construits. Il se lit de haut en bas et de gauche à droite et donne ainsi l'ordre chronologique des lectures.

N° de l'étape		1	2	3	...
Lectures	a	1	2	3	...
Lectures	b	1	2	3	...
Puissances	r_j	1	2	3	...

Schéma S (forme condensée).

Présentation graphique : figure *1*.

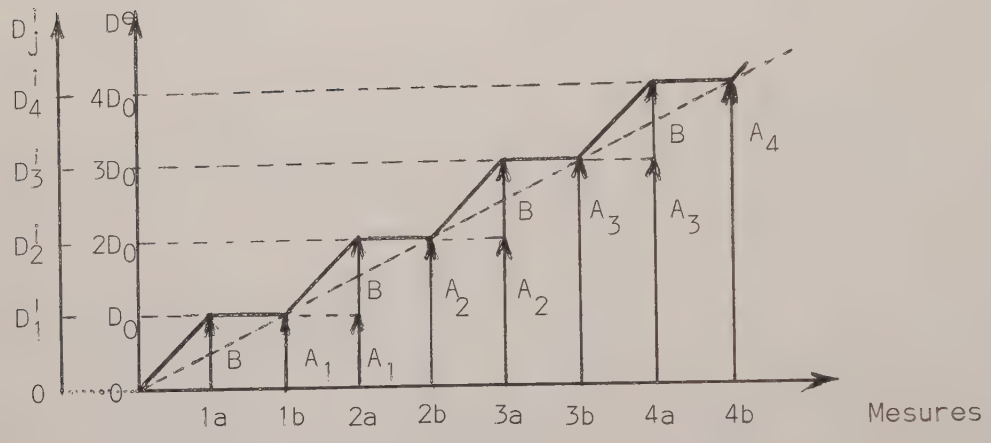


Figure *1* - Schéma *S*.

B - Remarque sur la possibilité de relai (pour les seules échelles de transmission).

Pour des raisons de précision évidentes, il est impossible de multiplier indéfiniment les étapes.

Or le nombre des étapes nécessaires pour atteindre les plus faibles transmissions peut être assez élevé si les premiers intervalles (en transmission) sont petits, c'est-à-dire si la transmission T_o est grande.

Ainsi, pour aller jusqu'à $T \simeq 0{,}10$ en dix étapes, la transmission T_o doit être voisine de $0{,}80$. Si elle était égale à $0{,}90$, il faudrait pour cela une vingtaine d'étapes.

On est donc conduit à relayer la suite engendrée par un premier absorbeur de base B, de grande transmission, par celle qu'engendrera un second, B', plus opaque. Autrement dit, on raccordera deux essais différents.

Prenons un exemple numérique pour fixer les ordres de grandeur. Soit $T_o \simeq 0,90$ la transmission du premier absorbeur B. Le schéma fondamental précédent permettra de couvrir la première moitié d'une échelle de transmission en sept étapes d'un premier essai, d'abcisses approximatives :

$$0,90 - 0,81 - 0,73 - 0,66 - 0,59 - 0,53 - 0,47.$$

Le même schéma, appliqué avec un absorbeur de base B' de transmission $T'_o \simeq 0,60$, permettra de couvrir la seconde moitié de l'échelle en cinq étapes d'un second essai, d'abcisses approximatives :

$$0,60 - 0,36 - 0,22 - 0,13 - 0,08.$$

L'échelle est ainsi parcourue en douze étapes au lieu de vingt.

Le calcul des termes de correction doit, ainsi qu'on le verra (paragraphe 4.4.3.1), se faire en prenant pour absorbeur de référence l'un des derniers construits.

Supposons donc exacte la valeur T^i voisine de $0,13$. Le terme de correction calculé pour la lecture $0,60$ grâce au deuxième essai sera pris pour terme de correction de la lecture voisine $0,59$ du premier, ce qui fixera sa droite de référence.

Cette approximation se justifie par l'hypothèse légitime que la courbe de correction à construire est suffisamment lisse.

4.2.2.3. Cas d'un appareil à double faisceau.

Les schémas qui suivent sont propres aux appareils à double faisceau car ils font intervenir des associations en parallèle.

Ces schémas sont utilisables, et recommandés, pour l'essai des appareils à zéro optique ou à zéro électrique considérés au paragraphe 4.1.4.1.

Ils ne sont pas applicables à tous les appareils à zéro électrique où l'amplification précède le zéro. En effet, nous avons reconnu au paragraphe 4.1.2.2.B qu'avec certains d'entre eux, l'équivalence d'une association en parallèle avec un absorbeur de même transmission indiquée n'est pas assurée. Ces appareils ne peuvent donc être essayés, dans le cadre de notre méthode, que par le jeu d'associations en série sur le faisceau de mesure, c'est-à-dire comme s'ils étaient à simple faisceau.

Bien que presque tous les autres appareils à double faisceau puissent aussi être essayés de cette façon, il est préférable, ainsi qu'on l'a vu au paragraphe 4.1.3.2, de faire leur essai par des associations en parallèle, selon les schémas qui suivent.

A. Schéma fondamental P_1 avec absorbeur de base (+).
Le principe de ce schéma a été exposé au paragraphe 4.1.3.2.

Par le jeu d'associations en parallèle, il conduit à la suite d'absorbeurs que fournissait le schéma précédent grâce à des associations en série.

Nous le donnons ci-après sous forme détaillée :

(+) P pour "parallèle".

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b
Absorbeur sur le faisceau M	A_1	A_1	A_2	A_2	A_3	A_3
Absorbeur sur le faisceau R	B	$\emptyset$	B	$\emptyset$	B	$\emptyset$
Indication T_j^i	1	T_1^i	T_1^i	T_2^i	T_2^i	T_3^i
Indication D_j^i	0	D_1^i	D_1^i	D_2^i	D_2^i	D_3^i
Transmission efficace	T_o		$(T_o)^2$		$(T_o)^3$	
Densité optique efficace	D_o		$2\,D_o$		$3\,D_o$	

Schéma P_1 (forme détaillée).

REMARQUE : Notion de transfert.

Le schéma de la première étape appelle quelques commentaires, car il semblerait plus simple de le réduire à la seule mesure de l'absorbeur de base B, situé sur le faisceau de mesure. Mais nous allons voir qu'on n'a pas le droit de faire passer un absorbeur donné d'un faisceau sur l'autre.

En effet, les dispositions géométriques des deux faisceaux, peut-être dissemblables, peuvent influer différemment sur les transmissions efficaces d'absorbeurs associés en parallèle. Ainsi :

1 - l'association de deux absorbeurs rigoureusement identiques peut n'être pas exactement équivalente à l'absence d'absorbeurs($\emptyset$) ;

2 - on doit craindre que la transmission efficace d'un absorbeur ne varie lorsqu'on le change de faisceau.

On ne saurait donc envisager un tel déplacement. La première étape du présent schéma a pour seul objet d'éviter celui de l'absorbeur de base *B*. Ainsi ne peut-on mesurer directement sa transmission. Cette étape constitue un exemple de transfert.

Cette opération consiste à introduire sur un faisceau un absorbeur *A'* équivalent à un autre, *A*, déjà présent sur l'autre faisceau. Tout se passe comme si l'on transférait ce dernier d'un faisceau sur l'autre. Ce transfert peut donc se symboliser par la notation : $A \rightarrow A'$.

Un transfert s'effectue donc en ajustant un absorbeur *A'* de telle manière que son association en parallèle avec un absorbeur *A* soit équivalente au vide (Ø). Cette opération peut se faire dans un sens ou dans l'autre :

- du faisceau *R* au faisceau *M* par l'association *A'* - *A*,
- du faisceau *M* au faisceau *R* par l'association *A* - *A'*.

Selon la relation (*9*) du paragraphe 4.1.2.2, les transmissions efficaces de ces absorbeurs, pour leurs faisceaux respectifs, sont alors égales :

$$\frac{T^e(A)}{T^e(A')} = T^e(\emptyset) = 1 \ .$$

Dans la présentation condensée, le transfert est représenté par le signe = (équilibrage des deux faisceaux par l'ajustement d'un de ces absorbeurs) :

N° de l'étape		1	2	3	...
Lectures	a	=	1	2	...
Lectures	b	1	2	3	...
Puissances	r_j	1	2	3	...

Schéma P_1 (forme condensée).

Représentation graphique : figure 2.

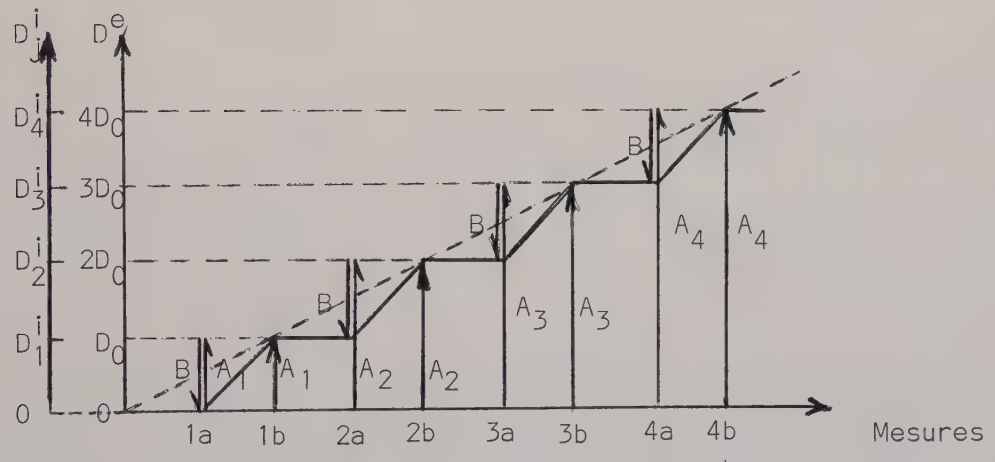


Figure 2 - Schéma P_1.

Nous allons voir que l'opération du transfert permet de modifier notablement ce schéma, pour le rendre plus commode.

B. Schéma fondamental P_2 sans absorbeur de base.

Si l'on fait suivre la première étape du schéma précédent du

"transfert" de l'absorbeur A_1 sur le faisceau de référence, en A_1', on pourra construire l'absorbeur A_2 de la seconde étape sans avoir recours à l'absorbeur de base B. Il suffit pour cela d'ajuster A_2 de telle manière que l'association $A_2 - A_1'$ soit équivalente à A_1. On a en effet les équivalences :

$$A_1 - B \equiv \emptyset$$

$$A_1 - A_1' \equiv \emptyset$$

$$A_2 - A_1' \equiv A_1 ,$$

d'où il résulte, en additionnant membre à membre la première et la dernière de ces égalités symboliques et en soustrayant la seconde :

$$A_2 - B \equiv A_1 .$$

Cette égalité montre l'équivalence des opérations faites avec l'association en parallèle $A_2 - B$ qui figure à la seconde étape du schéma précédent.

On peut recommencer pour A_2 un transfert analogue à celui fait pour A_1 et construire ainsi, de proche en proche, la suite des absorbeurs du schéma précédent, sans plus avoir recours à l'absorbeur de base B.

Comme ce dernier n'intervient alors que pour être transféré en A_1, seul susceptible d'être mesuré directement, il n'a plus aucune utilité réelle et peut être supprimé.

Nous avons donc obtenu un schéma strictement équivalent au précedent, sans absorbeur de base.

Chaque étape de ce schéma comporte trois mesures :

- la première est celle de l'ajustement de l'absorbeur A_j (sauf dans l'étape initiale où elle constitue le tarage de l'appareil) ;

- la seconde est la mesure de sa transmission T_j^i (ou de sa densité optique D_j^i) ;

- la troisième est celle du "transfert".

Nous le donnons ci-après sous les deux formes, développée et condensée. Les grandeurs T_o et D_o n'y désignent plus les transmission et densité optique efficaces de l'absorbeur de base, mais celles du premier absorbeur A_1.

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c	3 a	3 b	3 c
Absorbeur sur M	$\emptyset$	A_1	A_1	A_2 §	A_2	A_2	A_3 §	A_3	A_3
Absorbeur sur R	$\emptyset$	$\emptyset$	A'_1 §	A'_1	$\emptyset$	A'_2 §	A'_2	$\emptyset$	A'_3 §
Indication T_j^i	1	T_1^i	1 §	T_1^i §	T_2^i	1 §	T_1^i §	T_3^i	1 §
Indication D_j^i	0	D_1^i	0 §	D_1^i §	D_2^i	0 §	D_1^i §	D_3^i	0 §
Transmission eff.	1	T_o		$(T_o)^2$			$(T_o)^3$		
Densité opt. eff.	0	D_o		$2\,D_o$			$3\,D_o$		

Schéma P_2 (forme détaillée).

N° de l'étape		1	2	3	...
Lectures	a	=	1	1	...
Lectures	b	1	2	3	...
Lectures	c	=	=	=	. .
Puissances	r_j	1	2	3	...

Schéma P_2 (forme condensée).

Dans ce schéma, l'accroissement de la densité optique efficace présente sur le faisceau de mesure se fait, à la j-ème étape, grâce à l'équivalence :

$$A_j - A'_{j-1} \equiv A_1 .$$

Cet accroissement a pour valeur D_0, en vertu de la relation (9) du paragraphe 4.1.2.2, qui s'écrit ici :

$$T^e(A_1) = \frac{T^e(A_j)}{T^e(A'_{j-1})} ,$$

soit encore :

$$D^e(A_j) - D^e(A_{j-1}) = D^e(A_1) = D_0 .$$

Puisqu'il fournit la même suite d'absorbeurs A_j, ce schéma ne présente sur le schéma fondamental P_1 que l'avantage de supprimer l'absorbeur de base. Il a l'inconvénient de comporter non pas deux, mais trois

mesures par étape, ce qui diminue un peu la précision de l'essai (voir section 4.4.5).

Représentation graphique : figure 3.

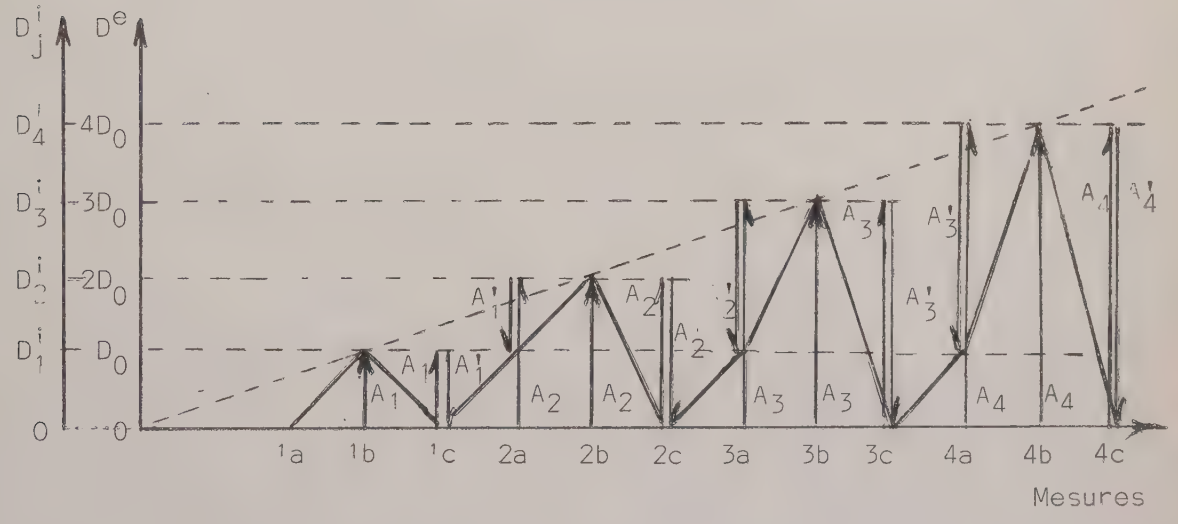


Figure 3 - Schéma P_2 .

C. Variantes du schéma P_2 .

Le véritable intérêt du schéma P_2 est d'être susceptible de nombreuses variantes (+). En effet, au lieu de faire apparaître la première lecture de l'essai (T^i_1 ou D^i_1) au début de chaque étape (mesure α), rien n'empêche d'y reproduire l'une quelconque des lectures faites, c'est à-dire à la j-ème étape l'une des lectures n^o 1, 2,..., j-1.

A la j-ème étape, si l'on reproduit la h-ième mesure ($h<j$) relative à l'absorbeur A_h déjà construit, de puissance r_h, la densité optique efficace présente sur le faisceau de mesure augmentera de la quantité $r_h D_0$.

(+) il existe exactement $(n-1)!$ schémas de ce genre à n étapes.

Cela résulte de l'équivalence :

$$A_j - A'_{j-1} \equiv A_h \cdot$$

qui entraîne, en vertu de la relation (9) citée plus haut :

$$\frac{T^e(A_j)}{T^e(A'_{j-1})} = T^e(A_h) \quad ,$$

soit :

$$D^e(A_j) - D^e(A'_{j-1}) = D^e(A_h) = r_h D_o \ ,$$

d'après la relation (1) du paragraphe 4.2.2.1.

On voit par là combien les schémas avec transferts se montrent plus souples que les schémas fondamentaux rencontrés jusqu'ici : la suite des absorbeurs $A_1, A_2, \ldots, A_j, \ldots$ n'a plus forcément ses transmissions en progression géométrique. En particulier, il est possible de régulariser sensiblement le parcours d'une échelle de transmissions : ce problème sera étudié au chapitre 5.3 et les schémas condensés auxquels il conduit sont rassemblés dans l'appendice I.

Nous donnerons cependant ici l'une de ces variantes (schéma P'_2), particulièrement intéressante. Ce schéma permet en effet de parcourir l'échelle aux intervalles les plus grands possibles (à partir d'un premier absorbeur de transmission efficace donnée T_o). Il réduit donc au minimum le nombre des étapes nécessaires pour construire des absorbeurs de faible transmission.

Pour cela, chaque lecture (a) sera la reproduction de la lecture (b) de l'étape immédiatement antérieure :

$$h = j-1 \quad .$$

La suite des puissances des absorbeurs ainsi construits sera donnée par la relation :

$$r_j = 2^{j-1} \quad .$$

La présentation condensée est la suivante :

N° de l'étape		1	2	3	4	...
Lectures	a	=	1	2	3	...
Lectures	b	1	2	3	4	...
Lectures	c	=	=	=	=	...
Puissances	r_j	1	2	4	8	...

Schéma P_2' (forme condensée).

La représentation graphique de ce schéma (figure 4) montre bien sa différence avec le schéma P_2 .

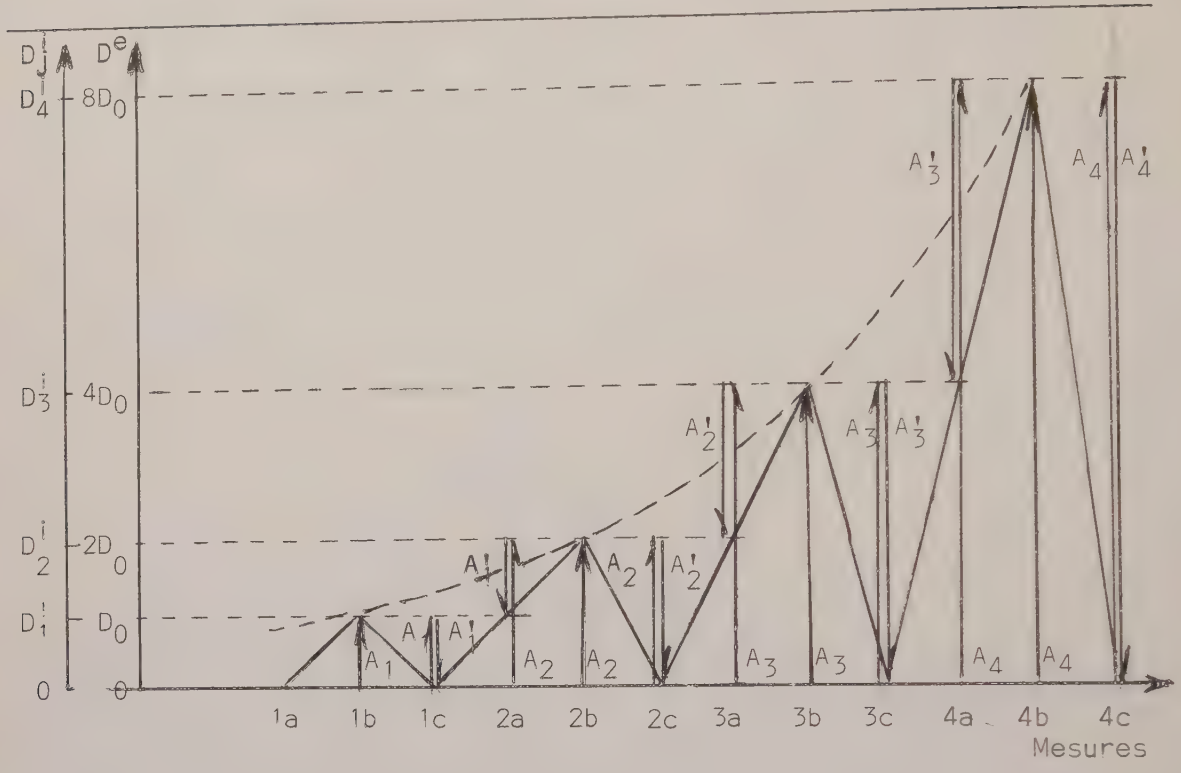


Figure 4 - Schéma P'_2 .

4.2.2.4. Utilisation d'étapes complémentaires.

A - Notions d'étape inductive et d'étape complémentaire.

Les schémas étudiés jusqu'ici comportent des étapes que nous qualifierons d'inductives car l'absorbeur construit à chacune d'elles l'est à partir de celui obtenu à l'étape antécédente. Ils fournissent une suite déterminée d'absorbeurs.

Il est possible qu'on ait besoin d'effectuer la mesure d'un absorbeur équivalent à une association donnée (en série ou en parallèle) que ne permettent pas de construire les étapes inductives d'un des schémas précédents.

Nous devons donc envisager des étapes complémentaires, ayant pour objet d'obtenir à partir de deux absorbeurs antérieurement construits A_m, A_n, un nouvel absorbeur équivalent à l'association A_m+A_n ou A_n-A_m et que nous désignerons respectivement par A_{m+n} ou A_{n-m} .

B - Différents modes de réalisation d'étapes complémentaires.

Les absorbeurs à associer étant supposés de même genre, donc non associables en série (paragraphe 4.1.2.1.C), ces étapes ne comportent que des associations en parallèle. Cette nécessité, jointe à l'obligation d'effectuer des "transferts" pour les absorbeurs qu'il faudrait changer de faisceau (paragraphe 4.2.2.3 A), impose une adaptation à chaque cas particulier.

Etant donnée la variété de leurs modes possibles de réalisation, il nous paraît utile de représenter les diverses étapes complémentaires par des graphiques analogues à ceux du paragraphe précédent.

Les vecteurs représentent toujours les absorbeurs, et la ligne brisée joignant les extrémités de certains d'entre eux indique la succession des lectures (supposées faites en densités optiques) au cours de l'étape.

Le mode de réalisation d'une telle étape diffèrera selon :

- la nature de l'association dont on veut construire un équivalent ;
- les possibilités de conservation des absorbeurs à associer entre le moment de leur mesure et celui de la réalisation de l'étape considérée (+).

(+) Si l'on effectue l'essai avec deux absorbeurs variables (un pour chaque faisceau), ce qui est de règle pour raison d'économie, la "durée de vie" de l'absorbeur A_j ne dépasse pas le temps de la j-ème étape inductive.

I. Cas où l'un au moins des absorbeurs à associer a été conservé.

1 - Construction d'un absorbeur équivalent à une association en série $A_m + A_n$.

On ne peut utiliser qu'un seul absorbeur conservé.

a) L'absorbeur conservé était sur le faisceau de mesure.

Il s'agit par exemple de A_n. L'étape comporte trois mesures dont la première est le transfert de A_n en A'_n (étape E_1 - figure 5).

Rang de la mesure dans l'étape	*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur le faisceau *M*	A_n	A_{m+n} §	A_{m+n}
Absorbeur sur le faisceau *R*	A'_n §	A'_n	$\emptyset$
Indication T^i	1 §	T^i_m §	T^i_{m+n}
Indication D^i	0 §	D^i_m §	D^i_{m+n}
Transmission efficace sur *M*	T_n	T_m T_n	
Densité optique efficace sur *M*	D_n	$D_m + D_n$	

Etape E_1.

b) L'absorbeur conservé était sur le faisceau de référence.

Il s'agit par exemple de A'_n provenant d'un transfert antérieur de A_n. La première étape du schéma précédent n'est plus nécessaire. Il reste ses deux dernières mesures, dont nous conservons l'appellation (étape E_1 *bis*).

Rang de la mesure dans l'étape		b	c
Absorbeur sur le faisceau	M	A_{m+n} §	A_{m+n}
Absorbeur sur le faisceau	R	A'_n	$\emptyset$
Indication	T^i	T^i_m §	T^i_{m+n}
	D^i	D^i_m §	D^i_{m+n}
Transmission efficace sur	M	$T_m\ T_n$	
Densité optique efficace sur	M	$D_m + D_n$	

Etape E_1 *bis.*

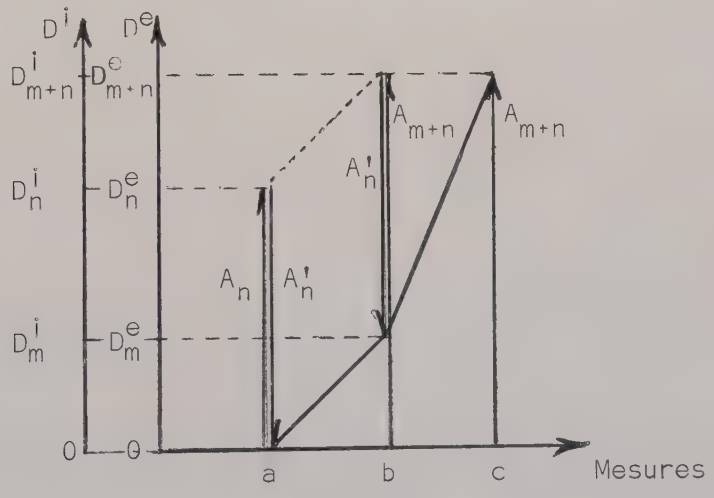


Figure 5 - Etape E_1 .

2 - Construction d'un absorbeur équivalent à une association en parallèle A_n - A_m .

a) Un absorbeur seulement est conservé.

On ne peut l'utiliser directement que si cet absorbeur est :

- soit le plus opaque A_n sur le faisceau de mesure (étape E_2 - figure 6).

- soit le transféré A'_m du moins opaque A_m sur le faisceau de référence (étape E_2 *bis* - figure 7).

Rang de la mesure dans l'étape		*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur la faisceau	*M*	A_n	A_{n-m} §	A_{n-m}
Absorbeur sur le faisceau	*R*	A'_{n-m} §	A'_{n-m}	∅
Indication	T^i	T^i_m §	*1* §	T^i_{n-m}
	D^i	D^i_m §	*0* §	D^i_{n-m}
Transmission efficace sur	*M*	T_n	T_n / T_m	
Densité optique efficace sur	*M*	D_n	$D_n - D_m$	

Etape E_2 .

Si l'absorbeur conservé est le transféré A'_n du plus opaque A_n, la première mesure de l'étape E_2 *bis* peut être remplacée par le transfert inverse : $A'_n \rightarrow A_n$ (étape E_2 *ter* - figure 8).

Si l'absorbeur conservé est le moins opaque A_m et si l'on peut

conserver son transféré A'_m, cette même étape E_2 *bis* peut être précédée du transfert correspondant : $A_m \rightarrow A'_m$.

Rang de la mesure dans l'étape		*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur le faisceau	*M*	A_n §	A_n	A_{n-m} §
Absorbeur sur le faisceau	*R*	∅	A'_m	∅
Indication	T^i	T^i_n §	T^i_{n-m}	T^i_{n-m}
	D^i	D^i_n §	D^i_{n-m}	D^i_{n-m}
Transmission efficace sur	*M*	T_n	T_n / T_m	
Densité optique efficace sur	*M*	D_n	$D_n - D_m$	

Etape E_2 *bis*.

Rang de la mesure dans l'étape		*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur le faisceau	*M*	A_n §	A_n	A_{n-m} §
Absorbeur sur le faisceau	*R*	A'_n	A'_m	∅
Indication	T^i	1 §	T^i_{n-m}	T^i_{n-m} §
	D^i	0 §	D^i_{n-m}	D^i_{n-m} §
Transmission efficace sur	*M*	T_n	T_n / T_m	
Densité optique efficace sur	*M*	D_n	$D_n - D_m$	

Etape E_2 *ter*.

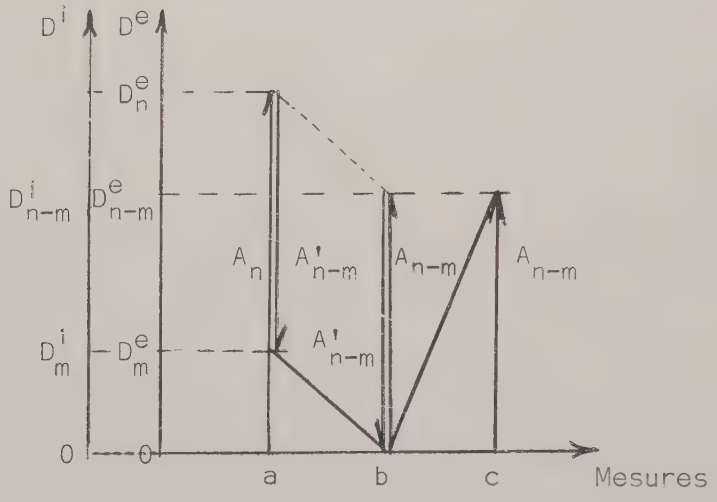


Figure 6 - Etape E_2 .

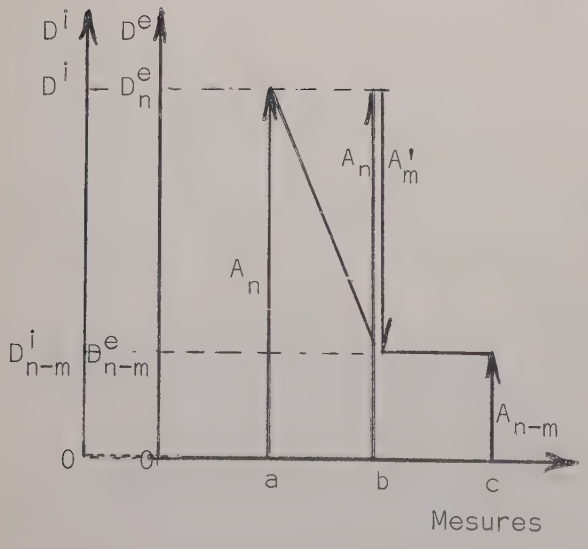


Figure 7 - Etape E_2 *bis* .

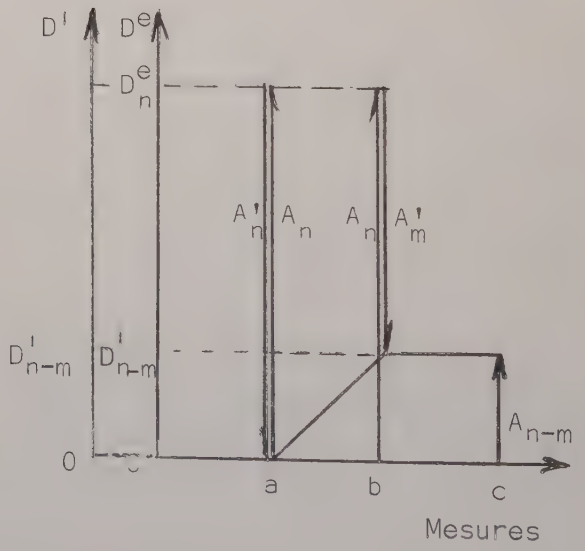


Figure 8 - Etape E_2 *ter*.

b) Deux absorbeurs sont conservés.

L'étape E_3 ci-après comporte simplement leur association directe si ces absorbeurs sont :

- le plus opaque A_n (sur le faisceau de mesure) ;
- le transféré A'_m du moins opaque A_m (sur le faisceau de référence).

La figure 9 donne sa représentation graphique.

Rang de la mesure dans l'étape		a	b
Absorbeur sur le faisceau	M	A_n	A_{n-m} §
Absorbeur sur le faisceau	R	A'_m	$\emptyset$
Indication	T^i	T^i_{n-m}	T^i_{n-m} §
	D^i	D^i_{n-m}	D^i_{n-m} §
Transmission efficace sur	M	T_n	T_n / T_m
Densité optique efficace sur M		D_n	$D_n - D_m$

Etape E_3 .

Si l'un des absorbeurs conservé doit être changé de faisceau, cette étape sera précédée du transfert nécessaire :

- si les absorbeurs conservés sont A_m et A_n (sur le faisceau de mesure), on réalisera une étape E_3 *bis* - figure 10;

- à partir de transférés A'_m, A'_n (sur le faisceau de réfé-

rence), on réalisera une étape E_3 *ter* - figure 11.

Rang de la mesure dans l'étape	*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur le faisceau *M*	A_m	A_n	A_{n-m} §
Absorbeur sur le faisceau *R*	A'_m §	A'_m	∅
Indication T^i	1 §	T^i_{n-m}	T^i_{n-m} §
Indication D^i	0 §	D^i_{n-m}	D^i_{n-m} §
Transmission efficace sur *M*	T_m	T_n	T_n / T_m
Densité optique efficace sur *M*	D_m	D_n	$D_n - D_m$

Etape E_3 *bis.*

Rang de la mesure dans l'étape	*a*	*b*	*c*
Absorbeur sur le faisceau *M*	A_n §	A_n	A_{n-m} §
Absorbeur sur le faisceau *R*	A'_n	A'_m	∅
Indication T^i	1 §	T^i_{n-m}	T^i_{n-m} §
Indication D^i	0 §	D^i_{n-m}	D^i_{n-m} §
Transmission efficace sur *M*		T_n	T_n / T_m
Densité optique efficace sur *M*		D_n	$D_n - D_m$

Etape E_3 *ter.*

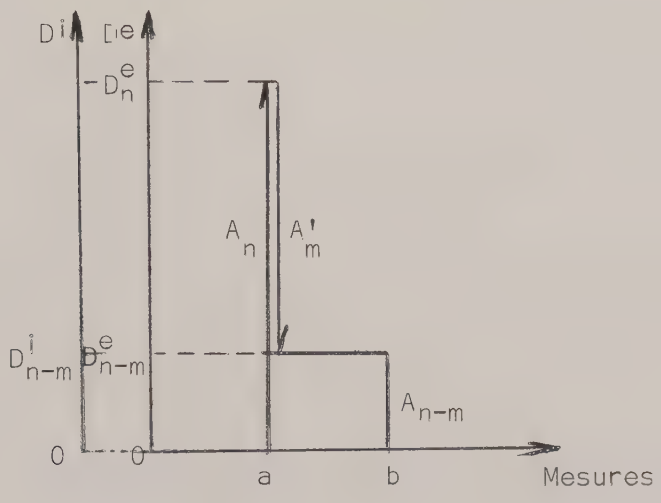


Figure 9 - Etape E_3 .

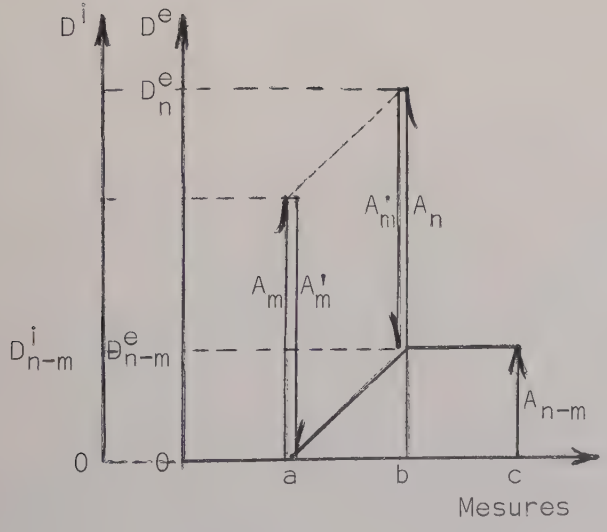


Figure 10 - Etape E_3 *bis* .

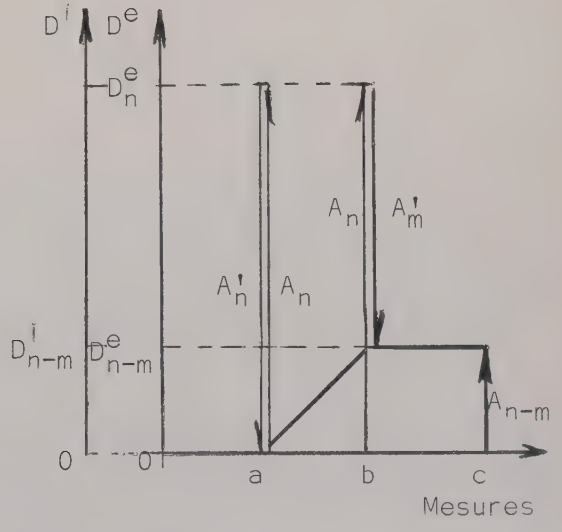


Figure 11 - Etape E_3 *ter*.

II. Cas où aucun des absorbeurs à associer n'a été conservé.

Il suffit d'en reconstituer un (ou plus exactement d'en construire l'équivalent) par un ajustement préalable :

1. pour l'association $A_m + A_n$ on reconstituera par exemple A_n, puis on réalisera une étape E_1 ;

2. pour l'association $A_n - A_m$ on reconstituera l'absorbeur le plus opaque A_n, puis on effectuera une étape E_2 .

Dans les deux cas, l'étape préliminaire a donc la structure suivante (mesure "p") :

	p
Absorbeur sur le faisceau M	A_n §
Absorbeur sur le faisceau R	$\emptyset$
Indication T^i	T_n^i §
Indication D^i	D_n^i §
Transmission efficace sur M	T_n
Densité optique efficace sur M	D_n

Nous donnerons des exemples de réalisation de certaines de ces étapes au chapitre 5.2.

C- Emploi des étapes complémentaires.

Ces étapes trouvent leur emploi en tant que compléments d'un schéma d'essai à larges intervalles, tels que le schéma P_2'. En effet, elles permettent de vérifier les points "sautés" par un tel schéma, et donc de réduire les intervalles auxquels l'échelle sera contrôlée.

Elles donnent aussi le moyen de contrôler un barême de correction de linéarité par la vérification de la "cohérence" des valeurs corrigées qu'il fournit.

Sous cet angle, elles apparaissent comme l'extension quantitative des méthodes "multiplicatives simples" envisagées au paragraphe 3.1.3.2.

Enfin, elles amoindrissent la minutie des ajustements nécessaires à l'essai.

En effet, le terme de correction relatif à l'absorbeur construit dans une telle étape se calcule à partir de ceux, préalablement déterminés, des absorbeurs à associer (section 4.3.3).

Dans l'hypothèse (toujours justifiée et déjà mise à profit au paragraphe 4.2.2.2.B pour un relai) que la courbe de correction à tracer est suffisamment lisse, il est permis de réaliser de façon seulement approximative les équivalents de ces absorbeurs : les termes de correction qui leur conviennent sont pratiquement les mêmes.

Malgré leur nombre de mesures plus élevé, l'exécution d'étapes complémentaires accroît donc la facilité et la rapidité de l'essai sans pour autant diminuer sensiblement sa rigueur.

Ces avantages, joints à ceux des schémas à grands intervalles, que nous verrons au chapitre 4.4, peuvent faire préférer un tel schéma complété par des étapes complémentaires, à un schéma à petits intervalles, tel que les schémas P_1 ou P_2. L'essai décrit au chapitre 5.2 en est un exemple.

4.2.3. CONDUITE D'UN ESSAI DE LINEARITE.

4.2.3.1. Généralités.

La sélection d'un schéma d'essai repose sur :

- l'adaptation des divers schémas aux différents types d'appareil ;
- la précision qu'ils autorisent.

Un appareil étant donné, c'est donc finalement en fonction de sa précision qu'on se prononcera pour l'un ou l'autre des schémas qui lui sont applicables. On pourra, compte tenu de l'étude de la précision qui sera faite au chapitre 4.4, s'inspirer des exemples d'application qui figurent dans la cinquième partie de ce travail.

Nous nous contenterons ici d'indiquer quels types de schémas conviennent à chaque sorte d'appareil.

Nous avons à notre disposition :

1 - Trois schémas fondamentaux : S, P_1, P_2, qui fournissent des absorbeurs dont les densités optiques sont en progression arithmétique.

Ils conviennent donc directement aux appareils dont l'échelle est linéaire en densité optique.

2 - Un assez grand nombre de variantes du schéma P_2, applicables aux appareils à double faisceau, en particulier le schéma P_2' qui fournit des absorbeurs dont les densités optiques sont en progression géométrique de raison 2.

Certaines de ces variantes permettent de parcourir une échelle linéaire en transmission par intervalles de grandeurs assez voisines.

3 - La possibilité de réaliser des étapes complémentaires, dont nous avons résumé les avantages, facilite encore l'égalisation des intervalles, que l'échelle soit graduée en transmission ou en densité optique .

Dans le cas d'appareils à double faisceau gradués en transmission on peut, grâce à l'emploi de variantes du schéma P_2, omettre un certain nombre des absorbeurs que fournissent les schémas fondamentaux. Cela permet non seulement de régulariser les intervalles dans le cas d'une échelle linéaire en transmission, mais encore de réduire le nombre des mesures nécessaires à la vérification de certains points, donc d'accroître la précision de l'essai.

4.2.3.2. Cas d'un appareil à simple faisceau.

A. Schémas utilisables.

On cherchera à vérifier l'échelle en des points à peu près équidistants (voir au paragraphe 4.2.2.2) :

1 - si l'appareil est gradué en densité optique, le schéma fondamental convient parfaitement (schéma S) ;

2 - si l'appareil est gradué en transmission on adoptera un schéma avec relai.

B. Absorbeurs nécessaires.

Il faut toujours un absorbeur de base. Pour chaque schéma S, il y a deux possibilités (voir les paragraphes 4.2.1.1 et 4.2.1.2) :

1. On choisit pour absorbeur de base une grille et on utilise des absorbeurs ajustés homogènes. On prendra :

- soit une cuve d'épaisseur variable contenant une solution convenable (absorbeur réglable) ;
- soit une cuve d'épaisseur fixe, remplie de dilutions convenables d'une solution-mère (absorbeurs ajustables) .

2. On choisit pour absorbeur de base une cuve d'épaisseur fixe pleine de solution absorbante et on utilise un atténuateur hétérogène réglable.

Dans les deux cas l'absorbeur hétérogène (fixe ou réglable) ne sera jamais seul sur le faisceau, mais on lui associera en série une cuve transparente (cuve d'épaisseur fixe pleine du solvant utilisé pour les dilutions, ou bien cuve d'épaisseur variable à son minimum d'épaisseur, garnie de solvant ou même de solution absorbante). Le tarage de l'appareil aura été fait en présence de cette cuve transparente (voir paragraphe 4.2.1.2 A).

4.2.3.3. Cas d'un appareil à double faisceau.

A - Schémas utilisables.

1) Appareils à zéro électrique avec amplification préalable.

Si l'appareil n'est pas pourvu d'un dispositif maintenant l'énergie constante, l'essai s'effectuera sur le seul faisceau de mesure, comme si l'appareil était à simple faisceau. Tout au plus pourra-t-on,

pour toute sa durée, placer sur le faisceau de référence une cuve transparente destinée à faciliter le tarage avant l'essai.

Si l'énergie du faisceau de mesure est constante l'appareil peut être essayé comme les suivants (voir paragraphe 4.1.4.1).

2) Appareils à zéro optique ou à zéro électrique préalable à l'amplification.

a) Si l'appareil est linéaire en densité optique, on peut suivre l'un des schémas fondamentaux ou une variante (P'_2 par exemple).

i) Schémas fondamentaux. On peut appliquer :

- soit, comme dans le cas précédent, le schéma d'essai d'un appareil à simple faisceau (schéma S) sauf si l'appareil est à zéro optique avec absorbeur de compensation sur le faisceau de mesure (+) ;
- soit le schéma fondamental avec absorbeur de base P_1, décrit au paragraphe 4.2.2.1 A.
- soit le schéma fondamental sans absorbeur de base P_2, décrit au paragraphe 4.2.2.1 B.

ii) Variantes du schéma P_2.

Les intervalles de l'échelle allant croissant, elles seront obligatoirement suivies d'étapes complémentaires. Le choix de celles-ci est assez indifférent, pourvu qu'il conduise aux points de l'échelle "sautés" par la variante adoptée.

Le nombre de ces étapes est maximal s'il s'agit du schéma P'_2, dont nous avons vu qu'il est le plus "rapide". (Cette combinaison peut être la meilleure, ainsi que nous aurons l'occasion de le montrer au chapitre 5.2).

(+) En effet, cet absorbeur serait forcément associé en série avec un absorbeur hétérogène variable.

Si l'on dispose du temps nécessaire pour atteindre par des voies différentes un même point (ou des points très voisins) de l'échelle, un accord satisfaisant entre les valeurs des termes de correction calculés selon les différents procédés est un contrôle de leur exactitude.

Par exemple, le point correspondant à la densité optique $6\ D_0$ peut être atteint :

- à la sixième étape du schéma P_2 ;
- à partir des absorbeurs construits dans le schéma P_2' qui fournit la progression géométrique $D_1 = D_0$, $D_2 = 2\ D_0$, $D_3 = 4\ D_0$, $D_4 = 8\ D_0$ par les étapes complémentaires suivantes :

i) $A_4 - A_2 \equiv A_{4-2}$, selon par exemple le mode E_2 *bis* ; il lui correspond l'égalité :

$$8\ D_0 - 2\ D_0 = 6\ D_0 \ ;$$

ii) $A_2 + A_3 \equiv A_{2+3}$, selon le mode E_1 avec mesure préliminaire ; il lui correspond l'égalité :

$$2\ D_0 + 4\ D_0 = 6\ D_0 \ .$$

b) Si, l'appareil étant linéaire en transmission, on désire vérifier l'échelle à intervalles assez réguliers, les schémas fondamentaux perdent tout intérêt, mais on pourra suivre :

- le schéma P_2' complété par quelques étapes complémentaires judicieusement choisies ;
- une autre variante du schéma P_2 (sans absorbeur de base) à progression moins irrégulière, choisie comme il est indiqué page 301.

On en trouvera des exemples d'application aux chapitres 5.3 et 5.4 (voir aussi l'appendice I).

Ici la seconde solution paraît être la meilleure, et c'est elle que nous avons toujours adoptée.

B - Absorbeurs nécessaires.

- les schémas S et P_1 requièrent un absorbeur de base et un absorbeur ajustable ou réglable ;

- le schéma P_2 et ses variantes nécessitent deux absorbeurs ajustables ou réglables.

Pour l'application du schéma S, le choix des absorbeurs est le même que dans le cas d'un appareil à simple faisceau. Pour l'application des autres schémas, la nature des absorbeurs mis en jeu est indifférente, sauf si l'appareil est à zéro optique : dans ce cas on ne mettra en série avec l'absorbeur de compensation (hétérogène) qu'un absorbeur homogène (voir aux paragraphes 4.2.1.1 et 4.2.1.2) .

4.3. CHAPITRE TROISIEME

CALCUL D'UN BAREME DE CORRECTION

4.3.1. CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES.

4.3.1.1. Correction de seule linéarité.

Le calcul d'un barême de correction de linéarité se fait à partir des seules indications fournies par l'appareil au cours de son essai, et d'une hypothèse faite sur l'un de ses termes (terme de référence) supposé connu. Ce terme est relatif à l'absorbeur de référence considéré au paragraphe 4.1.3.3.

Le choix du terme de référence est double, car il porte :

- sur sa valeur ;
- sur la lecture ou l'absorbeur auquel il s'applique.

Le premier choix est en principe arbitraire. Le plus simple est de supposer ce terme nul, c'est-à-dire la lecture de référence exacte. Cependant, si l'essai comporte un relai, nous avons vu au paragraphe 4.2.2.2 que ce choix peut être imposé.

Le second choix est orienté par les résultats du calcul d'incer-

titude (section 4.4.5) : il doit se porter sur l'une des dernières lectures du schéma.

Quel que soit le terme de référence choisi, le barême correctif est déduit de l'ensemble des termes que fournit directement l'essai, par une interpolation graphique, c'est-à-dire par le tracé d'une courbe de correction.

L'usage de ce barême a pour effet de "linéariser" les lectures :

- s'il s'agit de densités optiques, elles sont rendues proportionnelles aux densités optiques réelles ;
- s'il s'agit de transmissions, elles sont rendues égales aux transmissions vraies à un même exposant près (leurs logarithmes sont rendues proportionnels à ceux des transmissions vraies).

Cette correction suffit, on l'a vu, pour l'application courante des absorptiomètres à l'analyse quantitative (paragraphe 2.1.1.2).

4.3.1.2. Correction complète.

Il faut cependant savoir passer d'une correction de seule linéarité à la correction complète, par le moyen d'un étalonnage complémentaire dont l'essai de linéarité effectue en quelque sorte le relai (au sens du paragraphe 4.2.2.2).

L'étalonnage complémentaire, qui fournit la valeur réelle d'un terme de correction, conduit en fait à prendre pour absorbeur de référence du barême complet un absorbeur du schéma d'essai dont la transmission soit voisine de celle de l'étalon.

D'après la remarque faite au paragraphe précédent, ce barême

est d'autant plus précis que le rang de l'absorbeur en question sera plus élevé dans le schéma.

4.3.1.3. Présentation des calculs.

Nous mettrons les barêmes de correction sous la forme additive, dont l'emploi est commode. Chaque lecture L est corrigée par l'addition d'un terme correctif $\delta(L)$ positif, négatif ou nul.

Pour donner le maximum de généralité aux formules que nous allons établir, nous ne préciserons pas la place de l'absorbeur de référence dans la suite de l'essai, nous limitant à désigner son rang par l'indice k, et par $\delta^k(L)$ les termes de correction du barême correspondant.

Afin de ne pas alourdir l'écriture, nous confondrons encore ici lecture et indication, bien qu'il faille les distinguer pour les besoins du calcul d'erreur.

Le calcul d'un terme de correction diffère selon qu'il s'agit d'une étape inductive ou d'une étape complémentaire.

4.3.2. CALCULS DANS LE CAS D'UNE ETAPE INDUCTIVE.

Nous désignerons donc par T_j^i, D_j^i les transmission et densité optique indiquées (et lues) pour l'absorbeur A_j, par T_j, D_j leurs valeurs après correction de seule linéarité, et par $T_j^{\cdot\cdot}$, $D_j^{\cdot\cdot}$ leurs valeurs réelles (rétablies par correction complète).

Les transmissions et densité optique de l'absorbeur de base B (ou du premier absorbeur des schémas qui en sont dépourvus) seront tou-

jours désignées par T_o, D_o.

Les termes de correction de linéarité satisfont donc aux relations :

(1) $$\delta^k(T_j^i) = T_j - T_j^i \quad ,$$

(2) $$\delta^k(D_j^i) = D_j - D_j^i \quad .$$

Nous désignerons par $\delta''(L)$ les termes de correction complète, qui satisfont aux relations :

(3) $$\delta''(T_j^i) = T_j'' - T_j^i \quad ,$$

(4) $$\delta''(D_j^i) = D_j'' - D_j^i \quad .$$

Nous donnerons, pour les deux types d'échelles (en T et en D), les formules du calcul des termes d'un barême de correction de linéarité et, à partir de ceux-ci, celui des termes du barême de correction complète. Ces relations auront leur application dans les compte-rendus d'essais de la cinquième partie de ce travail.

4.3.2.1. Cas d'une échelle graduée en densité optique .

A - Correction de linéarité.

Soit r_j la puissance de l'absorbeur A_j, D_j^i l'indication correspondante. L'absorbeur de référence étant A_k, et sa densité optique corrigée étant D_k, le terme de correction $\delta^k(D_j^i)$ a pour valeur :

$$\delta^k(D_j^i) = r_j D_o - D_j^i \quad .$$

Le terme $\delta^k(D_k^i)$ s'écrit :

$$\delta^k(D_k^i) = D_k - D_k^i ,$$

avec :

$$D_k = r_k D_o .$$

On en tire :

$$D_o = \frac{D_k}{r_k}$$

et enfin :

(5) $$\delta^k(D_j^i) = \frac{r_j}{r_k} D_k - D_j^i .$$

Dans l'hypothèse la plus commode, le terme $\delta^k(D_k^i)$ est nul et la relation précédente devient :

(5') $$\delta^k(D_j^i) = \frac{r_j}{r_k} D_k^i - D_j^i .$$

B - Correction complète.

Supposons maintenant que l'étalonnage complémentaire de l'essai de linéarité fournisse l'indication D_E^i pour un étalon A_E de densité optique réelle $D_E^{\cdot\cdot}$.

Le terme de correction complète correspondant a pour valeur :

$$\delta^{\cdot\cdot}(D_E^i) = D_E^{\cdot\cdot} - D_E^i .$$

Les densités optiques linéarisées D et les densités optiques vraies D'' sont proportionnelles. Pour toute lecture D^i, on a donc l'égalité :

$$\frac{D_E}{D} = \frac{D''_E}{D''} \quad ,$$

qui entraîne, compte tenu de la relation (4) :

$$\delta''(D^i) = \left(\frac{D''_E}{D_E} - 1 \right) D^i + \frac{D''_E}{D_E} \delta(D^i).$$

Considérons la suite des densités optiques D_j des absorbeurs construits au cours de l'essai de linéarité. Elles satisfont à la relation :

$$D_j = \frac{r_j}{r_k} \cdot D_k \quad .$$

De l'égalité (5) on déduit :

$$\delta''(D^i_j) = \frac{D''_E}{D_E} \cdot \frac{r_j}{r_k} \cdot D_k - D^i_j \quad ,$$

soit :

(6) $$\delta''(D^i_j) = K \frac{r_j}{r_k} - D^i_j \quad ,$$

où K représente l'expression $\frac{D''_E}{D_E} \cdot D_k$ calculée une fois pour toutes, avec :

$$D_E = D^i_E + \delta^k(D^i_E) \quad , \quad D_k = D^i_k + \delta^k(D^i_k) \quad .$$

4.3.2.2. Cas d'une échelle graduée en transmission .

A. Correction de linéarité.

Soit T_j^i la transmission indiquée pour l'absorbeur A_j et r_j sa puissance. Le terme de correction $\delta^k(T_j^i)$ a pour valeur :

$$\delta^k(T_j^i) = (T_o)^{r_j} - T_j^i \quad ,$$

et le terme $\delta^k(T_k^i)$ s'écrit :

$$\delta^k(T_k^i) = T_k - T_k^i \quad ,$$

avec :

$$T_k = (T_o)^{r_k} \quad .$$

On en tire :

$$T_o = (T_k)^{\frac{1}{r_k}} \quad ,$$

d'où enfin :

$$\delta^k(T_j^i) = (T_k)^{\frac{r_j}{r_k}} - T_j^i \quad . \qquad (7)$$

Dans l'hypothèse que $\delta^k(T_k^i)$ est nul, la relation (7) devient :

$$\delta^k(T_j^i) = (T_k^i)^{\frac{r_j}{r_k}} - T_j^i \quad . \qquad (7')$$

La comparaison des formules (7, 7') et (5, 5') montre que le calcul du barême de correction de linéarité d'une échelle de transmissionsest plus compliqué que celui d'une échelle de densités optiques (il en est de même pour la correction complète). Pour l'effectuer, il faut mettre les formules (7, 7') sous forme logarithmique (8, 8') :

$$(8) \qquad \delta^k(T_j^i) = \text{antilog}\left(\frac{r_j}{r_k} \log T_k\right) - T_j^i \ ,$$

$$(8') \qquad \delta^k(T_j^i) = \text{antilog}\left(\frac{r_j}{r_k} \log T_k^i\right) - T_j^i \ .$$

B. Correction complète.

L'étalonnage complémentaire fait connaître l'indication T_E^i correspondant à la transmission vraie $T_E^{\circ\circ}$ de l'étalon.

Comme les logarithmes des transmissions corrigées T sont proportionnels à ceux des transmissions vraies $T^{\circ\circ}$, on a pour toute lecture T^i l'égalité :

$$\frac{\log T_E}{\log T} = \frac{\log T_E^{\circ\circ}}{\log T^{\circ\circ}} \ .$$

On en tire, compte tenu de la relation (3) :

$$\log\left[T^i + \delta^{\circ\circ}(T^i)\right] = \frac{\log T_E^{\circ\circ}}{\log T_E} \cdot \log T \ .$$

Considérons les transmissions indiquées T_j^i lues au cours de l'essai de linéarité. Les transmissions efficaces T_j correspondantes satisfont à la relation :

$$T_j = (T_k)^{\frac{r_j}{r_k}} \ ,$$

ou bien encore :

$$\log T_j = \frac{r_j}{r_k} \log T_k \ .$$

De la relation (7) on déduit :

$$\log \left[T_j^i + \delta''(T_j^i) \right] = \frac{r_j}{r_k} \cdot \frac{\log T_E''}{\log T_E} \cdot \log T_k ,$$

d'où l'on tire :

$$\delta''(T_j^i) = \text{antilog} \left(\frac{r_j}{r_k} \cdot \frac{\log T_E''}{\log T_E} \cdot \log T_k \right) - T_j^i \ ,$$

soit encore :

$$\delta''(T_j^i) = \text{antilog} \left(\frac{r_j}{r_k} \cdot L \right) - T_j^i \ , \tag{9}$$

où L représente l'expression $\dfrac{\log T_E''}{\log T_E} \cdot \log T_k$ calculée une fois pour toutes avec :

$$T_E = T_E^i + \delta^k(T_E^i) \quad , \quad T_k = T_k^i + \delta^k(T_k^i) \ .$$

4.3.3. *CALCULS DANS LE CAS D'UNE ETAPE COMPLEMENTAIRE.*

Nous n'aurons pas à préciser ici s'il s'agit d'un essai complet ou de simple linéarité, les calculs étant les mêmes dans les deux cas. Ils font intervenir, au lieu de son indice ou de sa puissance, la valeur

du terme correctif de la mesure de chacun des absorbeurs associés.

Soient T'^{i}_{m}, D'^{i}_{m}, T'^{i}_{n}, D'^{i}_{n} les valeurs indiquées pour les équivalents (approximatifs) des absorbeurs A_m, A_n associés par cette étape.

Les termes correctifs connus pour ces absorbeurs $\delta(T^{i}_{m})$, $\delta(D^{i}_{m})$, $\delta(T^{i}_{n})$, $\delta(D^{i}_{n})$ sont aussi valables pour leurs équivalents approximatifs. Les transmissions et densités optiques efficaces respectives de ces équivalents ont donc pour valeurs :

$$T'^{i}_{m} + \delta(T^{i}_{m}) \quad , \quad D'^{i}_{m} + \delta(D^{i}_{m}) \quad ,$$

$$T'^{i}_{n} + \delta(T^{i}_{n}) \quad , \quad D'^{i}_{n} + \delta(D^{i}_{n}) \quad ,$$

Celles des absorbeurs A_{m+n}, A_{n-m} construits sont donc données par le tableau suivant :

Absorbeurs	A_{m+n}	A_{n-m}
Grandeurs efficaces T	(10) $\left(T'^{i}_{m} + \delta(T^{i}_{m})\right)\left(T'^{i}_{n} + \delta(T^{i}_{n})\right)$	(11) $\dfrac{T'^{i}_{n} + \delta(T^{i}_{n})}{T'^{i}_{m} + \delta(T^{i})}$
Grandeurs efficaces D	(12) $D'^{i}_{m} + \delta(D^{i}_{m}) + D'^{i}_{n} + \delta(D^{i}_{n})$	(13) $D'^{i}_{n} + \delta(D^{i}_{n}) - \left(D'^{i}_{m} + \delta(D^{i}_{m})\right)$

Après lecture des valeurs indiquées T^{i}_{m+n}, D^{i}_{m+n}, T^{i}_{n-m}, D^{i}_{n-m} on calcule les termes correctifs correspondants par les formules précédentes (*10 à 13*) .

4.3.4. EXECUTION PRATIQUE DES CALCULS.

L'application numérique des formules que nous avons établies dans le cours de ce chapitre n'offre pas de difficultés. Une table de logarithmes est nécessaire dans le cas d'une échelle de transmissions, où les formules présentent une relative complication.

Pour que les exemples d'essais que nous rapportons dans la cinquième partie de ce travail soient aussi clairs que possible, nous donnerons toujours le détail des calculs effectués.

En pratique cependant, on peut les abréger énormément par l'emploi d'une règle à calcul (règle "log-log" dans le cas d'une échelle de transmissions), qui en effectue la majeure partie de façon analogique. Il ne reste alors à faire que quelques soustractions, en sorte que le calcul de tout un barême de correction ne demande pas plus de quelques minutes.

4.4. CHAPITRE QUATRIEME

PRECISION DES ESSAIS

4.4.1. GENERALITES.

4.4.1.1. Erreurs systématiques et accidentelles.

Une étude approfondie de la notion générale de mesure (162) (au sens du terme "mesurage" du vocabulaire métrologique) permet d'établir entre les deux sortes classiques d'erreurs la distinction suivante :

1 - Les erreurs systématiques sont dues à un défaut d'information sur l'objet ou l'instrument de la mesure, ou sur leurs capacités de réaction mutuelle.

2 - Les erreurs accidentelles sont dues à un défaut d'information sur le déroulement des opérations impliquées dans le processus de mesure.

L'étude théorique de la précision d'un processus de mesure (ou d'essai quantitatif, c'est-à-dire de mesure de termes de correction) repose donc sur la connaissance des opérations élémentaires qui le constituent et non simplement sur l'expression algébrique de son résultat.

Elle permet de calculer son incertitude à partir des incertitudes élémentaires de ces différentes opérations, séparément déterminées.

4.4.1.2. Application à notre méthode d'essai.

Si les hypothèses fondamentales de notre méthode d'essai sont réalisées, les erreurs systématiques des mesures de l'essai ne sont imputables qu'à l'appareil essayé et ce sont elles que l'essai a justement pour but de reconnaître.

Il importe alors que les erreurs accidentelles (ou mieux, aléatoires) de ces mesures, d'où résulte l'incertitude des termes de correction fournis par l'essai, leur soient inférieures.

Si chacun des absorbeurs utilisés pour notre essai est stable durant tout le temps nécessaire, ces erreurs proviennent seulement de l'appareil essayé et de la lecture de ses indications, c'est-à-dire de mesures effectuées dans ses conditions habituelles de travail.

Les opérations élémentaires de l'essai n'étant donc que des mesures ordinaires, leurs incertitudes peuvent être supposées connues (préalablement à l'essai) par l'examen statistique de mesures de routine répétées.

4.4.1.3. Distinction entre indication et lecture.

Dans chaque mesure ordinaire, notée $\mathcal{M}$, nous devons cependant distinguer au moins deux opérations :

1. la mesure instrumentale, notée $\mathcal{I}$, due à l'appareil,

qui fait correspondre à la grandeur mesurée une certaine indication I ;

2. la lecture de l'indication, notée $\mathcal{L}$, qui la traduit numériquement et qui est due à l'observateur (sauf en cas d'affichage exclusivement numérique - "digital"). Elle est au moins sujette à des erreurs d'interpolation ou d'arrondi.

On peut donc représenter le processus de mesure $\mathcal{M}$ par le produit des opérations $\mathcal{I}$, $\mathcal{L}$ (+) :

(I) $$\mathcal{M} = \mathcal{L}.\mathcal{I}$$

Cette distinction est utile pour la mise en oeuvre de notre méthode d'essai et son calcul d'erreur.

En effet, on évite une erreur d'interpolation et d'arrondi (en la remplaçant par une erreur beaucoup plus faible de mise en coïncidence) en effectuant les ajustements nécessaires par le jeu d'un repère. De cette façon, au lieu d'essayer de reproduire une indication lue, on matérialise par un repère les positions auxquelles doit revenir l'index (++).

Malheureusement la chose n'est pas toujours possible. Elle ne l'est jamais si l'affichage est fait par projection d'une échelle mobile sur un index fixe. Elle est malaisée s'il présente des fluctuations appréciables. Il convient donc de préciser comment doivent être faits les ajustements dans ces cas.

(+) Nous écrivons ce produit de droite à gauche selon l'usage habituel en calcul des opérateurs.

(++) C'est le principe de l'usage du curseur des règles à calcul.

4.4.1.4. Problème posé par les ajustements.

Un ajustement a pour but de reproduire une indication antérieure de l'échelle. En fait, il s'agit de donner à la "grandeur physiquement active" de la mesure (flux ϕ ou rapport de flux ρ), ou à son logarithme, une valeur x' égale à une valeur ancienne, x (ces valeurs étant exprimées en unités de l'échelle).

De la valeur x on ne possède qu'une estimation, $\bar{x}$, moyenne de n mesures : $x_1, \ldots, x_n$ qui en ont été faites ; c'est une estimation sans biais et la meilleure possible.

De la valeur x' que va reprendre la grandeur considérée (ou son logarithme) on ne possèdera également qu'une estimation $\bar{x}'$, moyenne de n' mesures faites après l'ajustement : $x'_1, \ldots, x'_{n'}$.

Le problème est donc de déterminer si l'ajustement fait est satisfaisant, c'est-à-dire si la différence (éventuellement nulle) entre les moyennes $\bar{x}$, $\bar{x}'$ signifie ou non l'existence d'un écart entre les valeurs vraies (inconnues) x, x'.

Si la différence $\bar{x} - \bar{x}'$ n'est pas nulle, les tests classiques de comparaison des moyennes apportent une réponse. Il faut naturellement que la distribution des erreurs soit normale, ce qu'on n'a aucune raison d'exclure a priori.

L'ajustement doit être amélioré si cette différence dépasse la limite de signification au seuil de probabilité choisi (90 ou 95 p. cent).

Dans le cas particulier où la différence $\bar{x} - \bar{x}'$ est trouvée nulle, on ne dispose d'aucun test statistique. On peut lever la difficulté en remarquant que cette éventualité résulte du fait que les valeurs

x_i, x'_i, et par suite des moyennes $\bar{x}$, $\bar{x}'$, ne sont jamais que des valeurs arrondies de la variable aléatoire continue x ou x'. Il est alors naturel d'admettre que, dans ce cas, l'écart des moyennes est au plus égal à l'unité de leur dernier chiffre, le nombre des chiffres de la moyenne étant conventionnellement supérieur de *1* à celui des résultats des lectures (49).

Si cet "écart artificiel" est inférieur à la limite de signification au seuil de 95 p. 100 , il y a plus de 95 p. 100 de chances que l'ajustement soit satisfaisant.

A ce problème de la comparaison des moyennes de deux échantillons la solution la plus rigoureuse est apportée par le test t de STUDENT ((51) p. 40). Malheureusement ses calculs sont trop longs pour être intercalés dans le déroulement de l'essai (+).

Nous lui préférons donc le test de LORD (52, 124) fondé non sur la dispersion (variance) mais sur l'étendue (range) de chaque série de mesures. Il convient également bien à de petits échantillons et il est beaucoup plus rapide, en particulier si les nombres de mesures n et n' (tailles des échantillons) sont égaux. Une partie des calculs peut alors se faire mentalement.

Le quotient du test de LORD est :

$$(2) \qquad \frac{|\bar{x} - \bar{x}'|}{(x_n - x_1) + (x'_n - x'_1)} ,$$

(+) Dans le cas des schémas avec transferts, les deux séries de lectures étant effectuées dans des conditions différentes peuvent ne pas avoir même variance, en sorte que le test t serait utiliser sous sa forme la plus complexe, due à SUKHATME (179).

où x_n, x'_n et x_1, x'_1 sont respectivement les valeurs supérieures et inférieures des deux séries de mesures.

Si le numérateur est nul, il sera remplacé par l'écart artificiel $10^{-(p+1)}$, où p est le nombre de chiffres après la virgule des résultats des lectures, et $(p+1)$ ce nombre pour les moyennes des deux séries.

Le nombre n des mesures de chaque série étant en général inférieur à 10 (sinon l'essai serait interminable), l'écart artificiel précédent n'est jamais significatif.

En effet, comme le dénominateur est au moins égal à 10^{-p}, le quotient de test est inférieur à 0,1, donc inférieur à la limite de signification au seuil de 95 p. 100 pour n au plus égal à 16 (0,103), et même à la limite au seuil de 90 p. 100 pour n au plus égal à 13 (0,101)(voir table dans l'appendice II).

Si l'on connaît l'ordre de grandeur de l'étendue des mesures de l'appareil, on peut simplifier les calculs en préparant par avance une table des produits des limites de signification (selon LORD,(52) p. 53) par les valeurs que peut prendre le dénominateur E du quotient de test au seuil de probabilité choisi. Nous donnons une telle table dans l'appendice II : l'unité du nombre figurant au dénominateur est celle du dernier chiffre écrit (lu ou estimé) pour les valeurs x_i, x'_i, soit 10^{-p}.

Dans ces conditions, il ne reste plus qu'à comparer au produit qui, dans la table, correspond à la somme E des étendues des séries x_i, x'_i, la différence des moyennes exprimées avec la même unité (celle de leurs avant-derniers chiffres). Si cette différence est inférieure au produit en question, elle est non significative.

Exemple (mesures sur Graphi-spectral JOUAN, section 5.2.3) :

Mesures x : 0,4300 - 0,4305 - 0,4302 - 0,4295- 0,4300- 0,4305.

Mesures x' : 0,4300 - 0,4302 - 0,4300 - 0,4295- 0,4298- 0,4301.

On calcule :

$$\bar{x} = 0{,}43011 \quad ; \quad x_n - x_1 = 0{,}0010 \quad ;$$

$$\bar{x}' = 0{,}42995 \quad ; \quad x'_n - x'_1 = 0{,}0006 \quad .$$

En prenant pour unité 0,0001, on a :

$$|\bar{x} - \bar{x}'| = 1{,}6 \quad ; \quad E = 16.$$

Pour $n = 6$ et $E = 16$, la table donne 4 pour limite au seuil de 95 p. 100. L'écart n'est pas significatif : l'ajustement peut être considéré comme satisfaisant.

4.4.2. *PRINCIPE DU CALCUL D'ERREUR.*

Chaque opération élémentaire d'un processus de mesure a un double effet sur l'incertitude des grandeurs qui en dépendent :

1 - elle transforme en incertitude sur ces grandeurs celles des variables sur lesquelles elle porte, selon la loi classique de la propagation des erreurs ;

2 - elle y introduit un nouveau terme d'incertitude dû aux imperfections de sa réalisation, selon les remarques du paragraphe 4.4.1.1.

Supposons par exemple qu'une grandeur A dépende, par une opération $\mathcal{F}$, de deux grandeurs X, Y. Sa valeur a est une fonction f des valeurs x, y, de ces grandeurs :

$$a = f(x, y).$$

A l'incertitude qui résulte de la loi de propagation des er-

reurs de GAUSS (204), il convient d'ajouter, selon la règle habituelle des sommes quadratiques, un terme d'incertitude opérationnelle, $(\Delta_{\mathcal{F}'})^2$.

Ainsi :

$$(3) \qquad (\Delta a)^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 + (\Delta_{\mathcal{F}'})^2 .$$

Dans cette relation, où Δa, Δx, Δy sont les incertitudes sur a, x, y (c'est-à-dire des valeurs maximales probables (+) de l'erreur à craindre), les deux premiers termes représentent la part d'incertitude due à la loi de GAUSS.

Le terme d'incertitude opérationnelle $\Delta_{\mathcal{F}'}$ peut être déterminé, si l'opération $\mathcal{F}'$ est une mesure, au moyen de l'examen statistique des valeurs obtenues lorsque les valeurs x, y restent fixées (++).

Supposons maintenant qu'une grandeur B dépende de la grandeur A précédente par une autre opération $\mathcal{G}$, indépendante de $\mathcal{F}'$. Sa valeur b est fonction de la valeur a :

$$b = g(a) .$$

On aura :

$$(4) \qquad (\Delta b)^2 = \left(\frac{\partial g}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + (\Delta_{\mathcal{G}})^2 ,$$

(+) Une telle incertitude est liée à l'écart-type σ_a de la grandeur considérée et au degré de probabilité choisi, P, par la fonction θ ((19) p. 75):

$$\Delta a = k\sigma_a ,$$

avec :

$$P = \theta(k).$$

Si P = 95 p. 100, on a :

$$\Delta a = 1{,}96\ \sigma_a .$$

(++) Note : voir au bas de la page suivante.

soit encore, compte tenu de la relation (3) :

$$(5) \qquad (\Delta b)^2 = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 + (\Delta_{\mathcal{G}.\mathcal{F}})^2 \ ,$$

avec :

$$(6) \qquad (\Delta_{\mathcal{G}.\mathcal{F}})^2 = \left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)^2 (\Delta_{\mathcal{F}})^2 + (\Delta_{\mathcal{G}})^2 .$$

Les relations (3 à 6) constituent les règles du calcul d'erreur applicables lorsque la valeur d'un résultat de mesure dépend d'une assez longue suite d'opérations : c'est le cas des termes correctifs que notre méthode d'essai a pour objet de déterminer.

En effet, le calcul d'une incertitude par application de ces règles peut tenir compte de toutes les opérations dont l'enchaînement concourt à définir la grandeur considérée ("chaîne de mesure").

4.4.3. *CALCUL DE L'INCERTITUDE SUR UNE MESURE.*

Les règles précédentes permettent de calculer sans difficulté l'incertitude des mesures absorptiométriques, dont l'étape instrumentale $\mathcal{T}$, définie au paragraphe 4.4.1.3, est assez complexe.

En vertu des relations (1) et (6), l'incertitude $\Delta_{\mathcal{M}}$ de

(*Note de la page 192*).(++) Il est possible que l'incertitude $\Delta_{\mathcal{F}}$ soit fonction des valeurs x, y ou a. C'est par exemple le cas de l'incertitude due à l'effet SCHOTTKY (paragraphe 4.4.3.1). En l'absence de données statistiques ou théoriques confirmant une telle hypothèse, il est naturel de supposer, en première approximation, que les incertitudes opérationnelles sont constantes.

chaque mesure sans repérage est donnée par la relation :

$$(7) \qquad (\Delta_{\mathcal{M}})^2 = (\Delta_{\mathcal{J}})^2 + (\Delta_{\mathcal{L}})^2 ,$$

où $\Delta_{\mathcal{J}}$ désigne l'incertitude proprement instrumentale, que nous allons essayer d'évaluer.

4.4.3.1. Cas des appareils à simple faisceau (sans faisceau auxiliaire (+)).

Chaque lecture L dépend :

- du flux initial ϕ_o, grandeur supposée constante mais susceptible de fluctuations représentables par une incertitude $\Delta\phi_o$ (exprimée en flux) ; c'est une grandeur d'influence de la mesure ((8) p. 110) (++) ;

- d'une suite d'opérations matérielles, à chacune desquelles correspond une incertitude opérationnelle.

Ces opérations sont les suivantes :

1. La mise en place de l'absorbeur en travers du faisceau, notée $\mathcal{P}$. Ses aléas entraînent une incertitude $\Delta_{\mathcal{P}}$, exprimée en transmission.

Selon la règle générale traduite par la relation (6), cette

(+) Cf. Paragraphe 1.3.1.1.

(++) Il y a d'autres grandeurs d'influence dans ces mesures : par exemple la température de l'absorbeur et les diverses tensions fournies par l'alimentation de l'appareillage électronique (telles que les tensions entre les dynodes d'un photomultiplicateur). Nous n'avons considéré ici que celle dont les fluctuations sont en général prédominantes. On aurait pu retenir aussi comme grandeur d'influence le gain de l'amplificateur, mais il est assez facile de voir que l'effet de ces fluctuations ne peut se distinguer de celui des variations du flux initial (44). Pour une revue critique générale, voir CRAWFORD (45).

incertitude devrait être exprimée en flux. Mais il est clair qu'elle doit alors être proportionnelle au flux ϕ_o. Il est donc commode de l'exprimer en transmission, en la regardant comme constante : l'incertitude est alors en fait le produit $\phi_o \, \Delta \mathcal{P}$.

2. La réception du flux transmis sur l'élément photosensible et l'amplification du photocourant, notées respectivement $\mathcal{R}$ et $\mathcal{A}_1$.

La première de ces opérations, $\mathcal{R}$, transforme le flux ϕ reçu par le photorécepteur en un photocourant d'intensité proportionnelle : $\alpha\phi$, que la seconde, $\mathcal{A}_1$, amplifie avec un gain γ_1 en un courant $i = \gamma_1 \alpha \phi$.

L'incertitude $\Delta_{\mathcal{R}}$ correspond au bruit de fond du photorécepteur (effet SCHOTTKY (+)), et elle est exprimée en son équivalent d'énergie lumineuse (noise équivalent power ((111) p. 174), c'est-à-dire en flux. Elle dépend du flux reçu, donc du flux initial ϕ_o et de la transmission mesurée T, par une relation qu'on peut écrire (35, 45, 166, 166 bis) :

$$(\Delta_{\mathcal{R}})^2 = s \cdot \phi_o \cdot T \ ,$$

où le coefficient s a la dimension d'un flux. Dans tous les cas, sauf celui des photomultiplicateurs (15, 17, 58, (111) p. 147 sq.), elle est négligeable en regard de la seconde, $\Delta_{\mathcal{A}_1}$.

L'incertitude $\Delta_{\mathcal{A}_1}$ correspond au bruit de fond de l'amplificateur, principalement dû à sa résistance de charge (effet JOHNSON) (++). Indépendante du flux reçu ϕ (95), elle peut devenir négligeable en regard de la précédente si le récepteur est un photomultiplicateur (15).

(+) "Shot noise", "Schroteffekt", "bruit de POISSON".

(++) Son étude sera reprise au paragraphe 5.2.1.3.

3. La mesure terminale et son affichage, notés globalement $\mathcal{Z}_1$. Ils sont entachés d'une incertitude $\Delta\mathcal{Z}_1$, due aux imperfections de l'organe qui termine la chaîne de mesure (sensibilité du galvanomètre, précision du potentiomètre asservi). Cette incertitude est exprimée en unités de l'échelle (+).

4. La lecture $\mathcal{L}$. L'incertitude $\Delta_{\mathcal{L}}$ est sensiblement constante si l'échelle est linéaire, mais n'intervient pratiquement pas, on l'a vu au paragraphe 4.4.1.3, dans le cas d'un repérage.

A l'exception de l'incertitude $\Delta_{\mathcal{R}}$, toutes les incertitudes opérationnelles, exprimées de la façon indiquée, sont indépendantes de la transmission mesurée.

La partie instrumentale $\mathcal{T}$ de la chaîne de mesure est donc la suivante :

$$\phi_o \xrightarrow{\mathcal{P}} \phi = \phi_o T \xrightarrow{\mathcal{A}_1 . \mathcal{R}} i = \gamma_1 \alpha\phi \xrightarrow{\mathcal{Z}_1} I .$$

Grâce aux relations (3) et (6), le carré de l'incertitude $\Delta_{\mathcal{T}}$ a pour expression :

- si l'échelle est linéaire en transmission :

$$(8)\quad (\Delta_{\mathcal{T}})^2 = \frac{T^2}{\phi_o^2}(\Delta\phi_o)^2 + (\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{Ts}{\phi_o} + \frac{1}{(\gamma_1 \alpha \phi_o)^2}(\Delta_{\mathcal{A}_1})^2 + (\Delta_{\mathcal{Z}_1})^2 ;$$

(+) Nous supposons ici l'organe de mesure dépourvu d'erreur de mobilité et d'hystérésis ((8) p. 104 sq.).

- si l'échelle est linéaire en densité optique :

$$(9)\quad (\Delta_{\mathcal{J}})^2 = \frac{1}{(2{,}303\ \phi_0)^2}\ (\Delta\phi_0)^2 + \frac{1}{(2{,}303\ T)^2}\ (\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{1}{(2{,}303)^2\ \phi_0\ T}\ s$$

$$+ \frac{1}{(2{,}303\ \gamma_1\ \alpha\ \phi_0\ T)^2}\ (\Delta_{\mathcal{A}_1})^2 + (\Delta_{\mathcal{Z}_1})^2 .$$

Si, comme il est habituel, on fait varier le flux ϕ_0 sans agir sur la source lumineuse, par exemple en faisant varier la largeur (ou la hauteur) de la fente d'entrée du monochromateur, l'incertitude $\Delta\phi_0$ lui est proportionnelle (153) : le rapport $\frac{\Delta\phi_0}{\phi_0}$ est alors constant.

Observons que les troisièmes termes de ces relations (et les seconds des suivantes) représentent la contribution de l'incertitude $\Delta_{\mathcal{R}}$ c'est-à-dire de l'effet SCHOTTKY, ordinairement négligé.

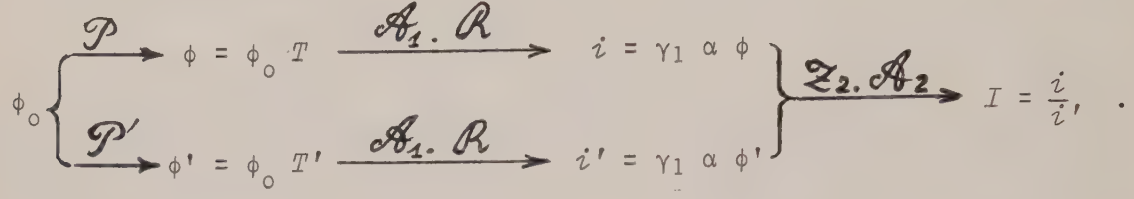
4.4.3.2. Cas d'un appareil à double faisceau.

A) L'appareil est à zéro électrique.

Chaque lecture L dépend encore des opérations citées au paragraphe précédent : mise en place $\mathcal{P}$, réception $\mathcal{R}$, amplification $\mathcal{A}_1$, répétées pour chacun des canaux, et d'opérations nouvelles : amplification $\mathcal{A}_2$ et compensation $\mathcal{Z}_2$ de l'écart des signaux (+). Le flux initial ϕ_0 n'intervient plus de façon apparente.

Si les transmissions des absorbeurs placés sur les faisceaux de mesure et de référence sont respectivement T et T', et les flux transmis, ϕ et ϕ', la partie instrumentale $\mathcal{J}$ de la chaîne de mesure est représentable par le schéma suivant :

(+) Nous désignons par $\mathcal{Z}_2$ l'opération terminale de cette chaîne pour la distinguer de celle du paragraphe précédent, $\mathcal{Z}_1$, dont elle tient la place mais qui ne lui est pas exactement équivalente.



La dérivée partielle $\frac{\partial I}{\partial \phi}$ étant donc nulle, la relation (3) devient alors, compte tenu de la relation (4) :

$$(\Delta \mathcal{J})^2 = \left(\frac{\partial I}{\partial i}\right)^2 (\Delta_C)^2 + \left(\frac{\partial I}{\partial i'}\right)^2 (\Delta_{C'})^2 + (\Delta \mathcal{Z}_2 \cdot \mathcal{A}_2)^2 .$$

Dans cette relation, Δ_C et $\Delta_{C'}$ représentent, pour les canaux de mesure (C) et de référence (C'), des incertitudes opérationnelles globales décomposables comme dans l'étude précédente.

On en déduit aisément, par application de la relation (6), les expressions suivantes :

- si l'échelle est <u>linéaire en transmission</u> :

$$(10) \qquad (\Delta \mathcal{J})^2 = \left(\frac{1}{T'^2} + \frac{T^2}{T'^4}\right)(\Delta \mathcal{P})^2 + \left(\frac{T}{T'^2} + \frac{T^2}{T'^3}\right)\frac{1}{\phi_0} s + \frac{1}{(\gamma_1 \alpha \phi_0)^2}\left(\frac{1}{T'^2} + \frac{T^2}{T'^4}\right)(\Delta \mathcal{A}_1)^2 + (\Delta \mathcal{Z}_2 \cdot \mathcal{A}_2)^2 ;$$

- si l'échelle est <u>linéaire en densité optique</u> :

$$(11) \quad (\Delta \mathcal{J})^2 = \frac{1}{(2{,}303)^2}\left(\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T'^2}\right)(\Delta \mathcal{P})^2 + \frac{1}{(2{,}303)^2}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T'}\right)\frac{1}{\phi_0} s + \frac{1}{(2{,}303\ \gamma_1 \alpha \phi_0)^2}\left(\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T'^2}\right)(\Delta \mathcal{A}_1)^2 + (\Delta \mathcal{Z}_2 \cdot \mathcal{A}_2)^2 .$$

B) L'appareil est à zéro optique.

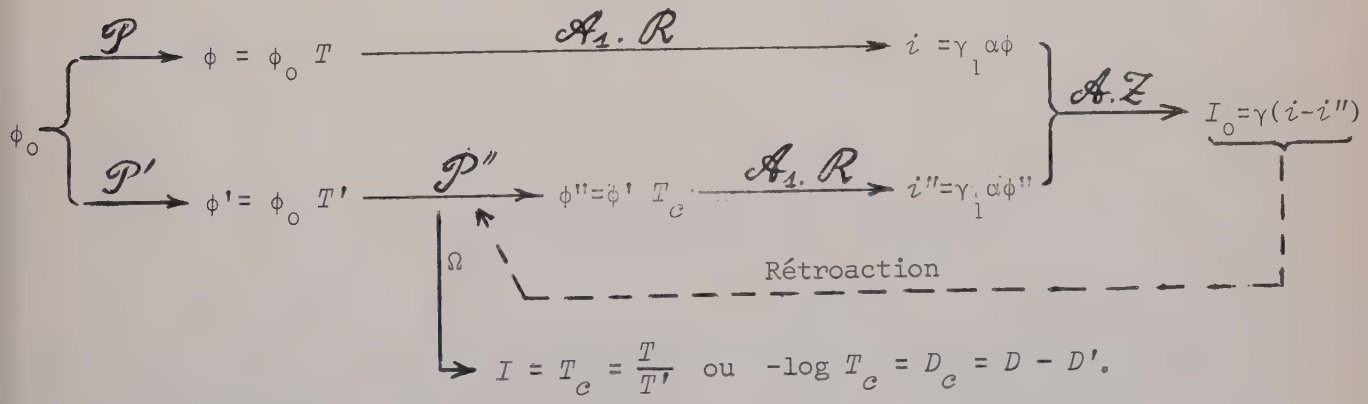
Ici l'opération terminale de la chaîne est l'amplification $\mathcal{A}$ (de gain γ) du courant de balance $i - i''$, normalement nul, qui résulte de l'opposition $\mathcal{Z}$ des réponses i et i''. L'incertitude $\Delta_{\mathcal{Z}}$ a la dimension d'une intensité de courant.

Chaque mesure fait intervenir deux lectures :

- celle du zéro électrique I_0, notée $\mathcal{L}_0$, de résultat L_0 ;
- celle de l'indication I de la valeur T_C du rapport de l'atténuateur du flux ϕ' effectuée par le compensateur (opération $\mathcal{P}''$). Cette dernière lecture, $\mathcal{L}$, fournit le résultat L de la mesure.

La liaison entre le compensateur et l'index est le fait d'une opération Ω, entachant l'affichage d'une incertitude Δ_Ω, qui dépend de celle de la compensation, $\Delta_{\mathcal{P}''}$ (exprimée en transmission).

Si le compensateur de mesure est placé sur le faisceau de référence, la chaîne de la mesure instrumentale $\mathcal{T}$ est représentable par le schéma suivant :



On écrit donc :

$$(\Delta_{\mathcal{J}})^2 = \left(\frac{\partial I}{\partial I_o}\right)^2 (\Delta I_o)^2 + (\Delta_\Omega)^2 \quad .$$

L'incertitude ΔI_o se calcule comme dans le cas d'un appareil à zéro électrique. La dérivée partielle $\frac{\partial I}{\partial I_o}$ est difficile à évaluer, car elle dépend de la rétroaction effectuée. On peut admettre, en première approximation, qu'elle est inversement proportionnelle au rapport signal bruit, donc de la forme :

$$\frac{\partial I}{\partial I_o} = \frac{B}{(\alpha\phi_o)^2}$$

B étant une constante.

On obtient, tous calculs faits :

- si l'appareil est <u>linéaire en transmission</u> :

$$(12)\quad (\Delta_{\mathcal{J}})^2 = 2\,B(\gamma\gamma_1)^2\,(\Delta_{\mathcal{P}})^2 + B(\gamma\gamma_1\,T')^2\,(\Delta_{\mathcal{P}''})^2 + 2\,\frac{\alpha\,B(\gamma\gamma_1)^2\,T}{\phi_o}\,s$$

$$+ \frac{2\,B\,\gamma^2}{(\alpha\phi_o)^2}\,(\Delta_{\mathcal{A}_1})^2 + \frac{B}{(\alpha\phi_o)^2}\,(\Delta_{\mathcal{A}.\mathcal{Z}})^2 + (\Delta_\Omega)^2 \quad ;$$

- si l'appareil est <u>linéaire en densité optique</u> :

$$(13)\ (\Delta_{\mathcal{J}})^2 = \frac{2\,B(\gamma\gamma_1\,T')^2}{(2{,}303\,T)^2}\,(\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{2\,B(\gamma\gamma_1)^2\,T'^4}{(2{,}303\,T)^2}\,(\Delta_{\mathcal{P}''})^2 + \frac{2\,\alpha B(\gamma\gamma_1\,T')^2}{(2{,}303)^2\,\phi_o T}\,s$$

$$+ \frac{2\,B(\gamma\,T')^2}{(2{,}303\,\alpha\phi_o\,T)^2}\,(\Delta_{\mathcal{A}_1})^2 + \frac{B\,T'^2}{(2{,}303\,\alpha\phi_o\,T)^2}\,(\Delta_{\mathcal{A}.\mathcal{Z}})^2 + (\Delta_\Omega)^2.$$

Dans ces expressions, les incertitudes $\Delta_{\mathcal{A}}$, $\Delta\mathcal{T}$, sont exprimées en flux équivalents et les incertitudes $\Delta\mathcal{P}$, $\Delta\mathcal{P}''$, en transmissions. Les troisièmes termes représentent la contribution de l'incertitude Δ .

Il convient de remarquer que le carré de l'incertitude globale de lecture qui doit être ajouté au terme $(\Delta\mathcal{T})^2$ (relation (7)) s'écrit :

- dans le premier cas :

(12') $$\frac{B}{(\alpha\phi_o)^2}\ (\Delta_{\mathcal{L}_o})^2 + (\Delta_{\mathcal{L}})^2 \ ;$$

- dans le second :

(13') $$\frac{B\ T'^2}{(2{,}303\ \alpha\phi_o T)^2}\ (\Delta_{\mathcal{L}_o})^2 + (\Delta_{\mathcal{L}})^2 \ .$$

Si l'appareil n'est pas pourvu d'un dispositif de régulation de l'énergie du faisceau de référence par asservissement ou programmation de la largeur des fentes, la valeur constante du flux ϕ_o peut être prise pour unité de flux. Dans ce cas ce facteur s'élimine de toutes les formules que nous avons données.

4.4.3.3. Rappel des résultats du calcul d'erreur conventionnel.

Il nous paraît intéressant de comparer les relations (8), (9), (10), et (11) aux expressions classiques des incertitudes des mesures absorptiométriques.

Nous n'aurons à considérer que celles qui sont, tout comme les nôtres, relatives à une seule mesure, et non à l'ensemble "tarages-mesure" nécessaire à une détermination analytique.

Les relations classiques sont relatives au cas où l'incertitude dominante seule considérée, est due au galvanomètre d'affichage. Elles reposent sur l'hypothèse que cette incertitude est constante dans toute l'échelle de mesure, ou ce qui revient au même, que le bruit prédominant est dû à l'effet JOHNSON. C'est l'hypothèse que nous avons également adoptée, sauf mention contraire.

Il convient de préciser dans quel contexte ces relations ont été établies.

Il s'agissait en général de déterminer la densité optique à laquelle les dosages absorptiométriques normaux sont les plus précis. Les valeurs trouvées varient selon les hypothèses faites, elles sont en général voisines de $D = 0{,}40$ (+). Selon GRIDGEMAN (71), leur calcul est incorrect dans la plupart des cas, car les relations utilisées ne tiennent pas compte des incertitudes supplémentaires dues aux tarages. Il est vrai que les améliorations apportées à ce calcul par cet auteur n'en modifient pas grandement le résultat (++).

Rappelons maintenant les résultats communément admis, qu'on trouve dans un certain nombre d'ouvrages généraux, tels que les traités de CHARLOT (39), KOLTHOFF et ELVING (104), KORTÜM (111), OSTER et POLLISTER (85).

Nous les transcrivons en élevant au carré tous les monômes des formules citées, afin d'en faciliter la comparaison avec les nôtres. Mais

---

(+) voir par exemple : (75, 157, 158, 159). Dans le cas où domine l'effet SCHOTTKY, la densité optique optimale a pour valeur 0,868 (202).

(++) La théorie ainsi élaborée justifie dans les limites de sa validité (35, 44, 45, 28, (131) p. 2784, 160 bis, 202), le bien-fondé des méthodes analytiques dites "différentielles" (1, 5, 9, (39) p. 225 sq., (85) p. 103, 86, 86 bis, 87, 88, 89, 139). Pour une revue d'ensemble, voir (110, 125).

nous conservons pour l'incertitude galvanométrique la notation habituelle Δi, car notre notation ne lui est pas exactement superposable.

A - Cas d'un appareil à simple faisceau.

- Pour un appareil gradué en transmission, on admet d'ordinaire (voir par exemple BARNES et coll. (7)), la relation suivante, qui traduit simplement l'hypothèse faite :

(14) $$(\Delta \mathcal{T})^2 = (\Delta i)^2 \ .$$

- Pour un appareil gradué en densités optiques, VON HALBAN et EBERT (194) ont démontré la relation suivante, ordinairement attribuée à TWYMANN et LOTHIAN (187) :

(15) $$(\Delta \mathcal{T})^2 = \frac{1}{(2{,}303\ \phi_o\ T)^2}\ (\Delta i)^2 \ .$$

B - Cas d'un appareil à double faisceau.

Ce cas n'a fait l'objet que de rares études.

- Pour un appareil dont l'échelle est linéaire en transmission, on peut citer les articles de HOGNESS et coll. (90), COLE (44), ROBINSON (160), ROBINSON et COLE (161) et l'exposé de CHARLOT (39), qui reposent sur l'hypothèse précédemment rappelée. Ces auteurs utilisent la relation (*14*).

- Le cas d'un appareil dont l'échelle est linéaire en densité optique, pourtant le plus fréquent, ne paraît avoir été envisagé, sur la même base, que par MEEHAN (131), qui ne donne pas de relation explicite.

Il faut cependant citer les études de BRODERSEN (28) et

WYBOURNE (202), où est pris en considération le rapport signal/bruit dans le cas des appareils à zéro optique.

L'incertitude en densité optique D est donnée par la relation générale (28, (111) p. 247):

$$(\Delta D)^2 = \frac{1}{(2{,}303)^2}\left[\left(\frac{\Delta\phi_o}{\phi_o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\phi}{\phi}\right)^2\right] ,$$

où $\Delta\phi_o$ et $\Delta\phi$ sont les flux équivalents aux bruits considérés (voir paragraphe 4.4.3.1).

Selon que prédomine l'effet JOHNSON (28) ou l'effet SCHOTTKY (202), ces auteurs obtiennent des égalités de la forme (*16*) ou (*17*), où K, K' sont des constantes (+) :

(*16*) - effet JOHNSON : $(\Delta D)^2 = \frac{K}{\phi_o^{\,2}\, T^2}$;

(*17*) - effet SCHOTTKY : $(\Delta D)^2 = \frac{K'}{\phi_o\, T}$.

4.4.3.4. Comparaison des différents résultats.

Il n'est pas possible de comparer en bloc l'ensemble des formules précédentes avec celles que nous avons données plus haut, et chaque type d'appareil demande une discussion particulière. Nous nous placerons

(+) Les relations (*16*) et (*17*) transcrivent, avec d'autres symboles, celles qui figurent dans le mémoire de WYBOURNE (202), où elles souffrent d'impotantes erreurs typographiques.

dans le cas où l'effet JOHNSON prédomine, c'est-à-dire où l'incertitude $\Delta_{\mathcal{R}}$ est négligeable.

A. Cas d'un appareil à simple faisceau.

Les relations (*14*) et (*15*) sont dépourvues du terme en $(\Delta\phi_o)^2$ des relations (*8*) et (*9*). En outre, le terme $(\Delta i)^2$ remplace :

- dans la relation (*14*), la somme :

$$(\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{1}{(\gamma_1 \alpha \phi_o)^2} (\Delta_{\mathcal{N}_1})^2 + (\Delta_{\mathcal{Z}_1})^2$$

de la relation (*8*) ;

- dans la relation (*15*), l'expression :

$$\phi_o{}^2(\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{1}{(\gamma_1 \alpha)^2} (\Delta_{\mathcal{N}_1})^2$$

présente dans la relation (*9*) au facteur $\phi_o{}^2$ près.

Tandis que le terme $(\Delta_{\mathcal{Z}_1})^2$ de la relation (*9*) est le carré d'un écart de densités optiques, les termes $(\Delta i)^2$ des relations (*14*) et (*15*) représentent, comme leurs homologues des relations (*8*) et (*9*), le carré d'un écart de transmissions. Cette différence montre que les résultats (*14*) et (*15*) sont relatifs au cas où l'échelle de l'appareil est linéaire en transmission, même si elle est graduée en densité optique (+).

Autrement dit, les formules classiques sont relatives au cas où le passage des rapports de flux ρ aux densités optiques est fait après

(+) Seuls quelques auteurs (71, (131) p. 2780) précisent cette hypothèse, en général passée sous silence. Dans la revue critique de GRIDGEMAN (71), il apparaît que, dans nombre de publications touchant cette question, les hypothèses sont **insuffisamment exposées.**

l'affichage (par le calcul ou grâce à une graduation logarithmique de l'échelle).

La relation (*15*) ne s'applique donc pas aux appareils où le passage des transmissions à leurs cologarithmes est effectué avant l'affichage (par exemple grâce à un potentiomètre logarithmique), c'est-à-dire dont l'échelle est effectivement linéaire en densité optique.

Comme notre relation (*9*) s'applique justement à ces seuls appareils, on se méprendrait sur la nature de l'incertitude $\Delta \mathcal{Z}_1$ en considérant cette relation comme un raffinement de la relation classique (*15*). On peut dire en somme que celle-ci néglige les implications instrumentales de la transformation des transmissions en densités optiques, et ne tient compte que de son aspect mathématique.

En résumé, les relations (*14*) et (*15*) présentent sur les relations (*8*) et (*9*) l'inconvénient de négliger, outre l'effet SCHOTTKY :

- les fluctuations de la source lumineuse (terme en $(\Delta\phi_o)^2$),
- celles dues à l'effet JOHNSON (terme en $(\Delta \mathcal{A}_1)^2$),
- les incertitudes de mise en place de l'absorbeur (terme en $(\Delta \mathcal{P})^2$).

Elles ne tiennent donc aucun compte de la nature des causes d'erreur existantes.

De plus la relation (*14*) masque l'effet favorable qu'un flux initial élevé a toujours sur la précision des mesures (facteur $\frac{1}{\phi_o^2}$).

B. Cas d'un appareil à double faisceau.

Selon qu'on regarde l'incertitude Δi comme un écart de transmissions ou de densités optiques, la relation (*14*) fournit le premier terme de la relation (*10*) ou de la relation (*11*).

On peut pousser plus avant la comparaison en remarquant qu'un appareil de ce type effectue en une seule opération la mesure de l'absorption due à un corps dissous (et à lui seul).

Avec un appareil à simple faisceau, cette détermination exigerait deux mesures, portant respectivement sur la solution et sur le solvant pur. Ecrivons les incertitudes $\Delta T''$, $\Delta D''$ de la transmission et de la densité optique dues au corps dissous, lorsque leurs valeurs sont calculées à partir d'un tel couple de mesures.

Si T et T' sont les transmissions respectives de la solution et du solvant pur, il vient, dans le cas d'un appareil à zéro électrique :

$$(18) \qquad (\Delta T'')^2 = (\Delta \mathcal{Z}_1)^2 \left(\frac{1}{T'^2} + \frac{T^2}{T'^4} \right) ,$$

$$(19) \qquad (\Delta D'')^2 = \frac{1}{(2{,}303)^2} (\Delta \mathcal{Z}_1)^2 \left(\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T'^2} \right) .$$

On trouve, avec d'autres notations, la relation (*18*) dans le travail de COLE (44) ; elle résulte de la loi de propagation des erreurs de GAUSS. La relation (*19*) est une conséquence de l'équation (*15*). Elle a été établie directement par SCHMIDT (165), à qui de nombreu auteurs l'ont empruntée.

Si dans les relations (*18*) et (*19*), on remplace le terme $(\Delta \mathcal{Z}_1)^2$ par l'expression $(\Delta \mathcal{P})^2 + \frac{1}{(\gamma_1 \alpha \phi_0)^2} (\Delta \mathcal{A}_1)^2$ qui, on l'a vu, est une grandeur de même nature, on retrouve les premiers et troisièmes termes de nos formules (*10*) et (*11*), les troisièmes témoignant de l'avantage d'un flux initial élevé.

Il nous semble donc que, dans le cas des appareils à zéro électrique, ces dernières formules rendent mieux compte de la réalité instru-

mentale que la formule classique (*14*).

Pour ce qui est des appareils à zéro optique, les seules formules que nous puissions rapprocher des nôtres (*12*) et (*13*) sont celles de BRODERSEN (*16*) et WYBOURNE (*17*). La comparaison ne peut aller très loin : elle montre tout au plus un accord de forme entre ces relations et les termes correspondants de l'expression (*13*). Comme on retrouve le même accord avec les termes homologues de notre relation (*9*), on ne peut affirmer que ces formules soient bien particulières au type d'appareil mentionné.

4.4.4. RESULTATS DU CALCUL D'ERREUR POUR QUELQUES SCHEMAS SIMPLES.

4.4.4.1. Grandes lignes du calcul.

L'essai est la chaîne de mesure qui permet la détermination des termes correctifs des lectures. Son calcul d'erreur fournit la valeur de l'incertitude de chaque terme $\delta^k(L_j)$, notée en abrégé Δ_j^k.

Etant donné que l'incertitude sur un terme de correction dépend de <u>toutes</u> les mesures de l'essai, ce calcul repose sur une étude préalable du schéma d'essai, faite sous l'angle opérationnel. Il ne reste plus ensuite qu'à mettre en oeuvre les règles données dans la section 4.4.2, pour obtenir l'expression du carré de chaque incertitude Δ_j^k .

A - <u>Etude préalable du schéma d'essai</u>.

Cette étude permet :

a) de recenser les opérations élémentaires de l'essai et leurs incertitudes ;

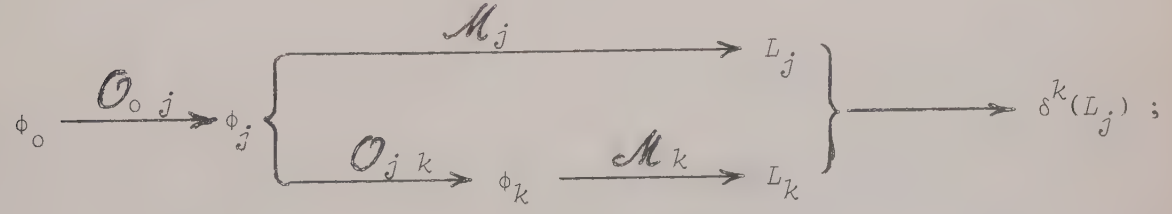
b) de préciser par quel enchaînement ses résultats en dépendent.

Envisageons le cas d'un schéma inductif. Partant d'un flux initial ϕ_o (pris pour unité) (+), on construit de proche en proche (par récurrence), avec (schémas S, P_1) ou sans(schémas P_2, P_2') l'aide d'un absorbeur de base, une suite d'absorbeurs $A_1, \ldots, A_n$, qui transmettent des flux $\phi_1, \ldots, \phi_n$, grandeurs effectivement actives.

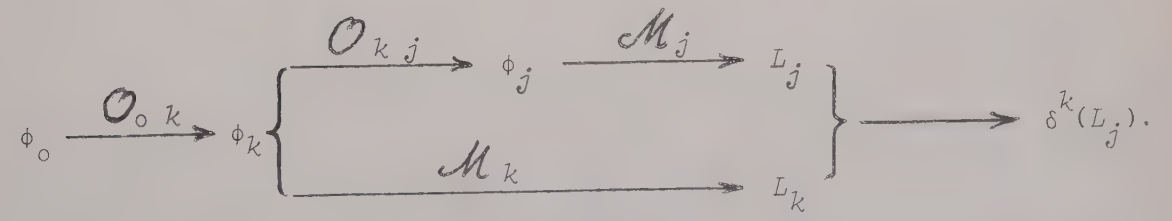
Il est essentiel de remarquer qu'ainsi le flux ϕ_k transmis par l'absorbeur de référence A_k est lui-même dépendant des flux $\phi_1, \ldots, \phi_{k-1}$ antérieurement obtenus.

La chaîne de mesure d'un terme correctif $\delta^k(L_j)$, tel qu'il est fourni par l'une des relations (5) et (7) de la section 4.3.2, est donc représentable par l'un des diagrammes suivants :

- si le rang j est inférieur à celui de l'absorbeur de référence, k :



- si le rang j est supérieur à celui de l'absorbeur de référence :



(+) Nous supposons donc, pour simplifier que n'intervient pas l'effet d'un asservissement ou d'une programmation des fentes. Il en est généralement ainsi pour une série de mesures à longueur d'onde fixe, car ce procédé de régulation de l'énergie ne joue ordinairement que lors du balayage d'un spectre (voir paragraphe 4.4.3.2 et 5.2.1.3).

Nous nous limiterons au premier cas, le second étant beaucoup moins favorable, ainsi qu'on le verra dans la section 4.4.5.

Dans ce diagramme, les opérations $\mathcal{M}_j$, $\mathcal{M}_k$ sont les mesures des flux ϕ_j, ϕ_k faites avec le flux ϕ_o pour unité. Leurs incertitudes sont données par les relations (7) à (13) de la section 4.4.3.

Les opérations $\mathcal{O}_{o\,j}$, $\mathcal{O}_{j\,k}$ sont les constructions respectives des absorbeurs A_j, A_k, suivies de l'obtention des flux ϕ_j, ϕ_k. Elles s'effectuent par répétitions d'une étape élémentaire du schéma considéré et leurs incertitudes résultent de l'accumulation de celles qu'apportent ses opérations.

B - Forme du résultat.

Comme dans le cas des incertitudes de lecture (formules (7) à (13') du paragraphe 4.4.3.2), l'incertitude Δ_j^k est donnée par une somme de termes, produits chacun du carré d'une des incertitudes élémentaires par un coefficient d'incertitude.

Le calcul de ces coefficients est assez fastidieux mais ne présente aucune difficulté particulière dans les cas des schémas S, P_1, P_2 et P_2' envisagés plus loin ; aussi nous n'en donnerons pas le détail. Ses résultats relatifs à ces cas simples suffiront :

- à fixer les ordres de grandeur des erreurs à craindre sur les termes de correction ;
- et à permettre d'orienter le plan d'essai en vue de la meilleure précision.

Les expressions des coefficients d'incertitude sont données dans les tableaux sous une forme directement utilisable pour leur calcul numérique, qui est facile. Des courbes représentatives de leurs variations avec le rang j sont données dans les figures 1 à 8 .

Rappelons que les calculs ont été faits pour des rangs j tous inférieurs à celui de l'absorbeur de référence, k. On a donc supposé que cet absorbeur est le dernier du schéma ($j < k$), et naturellement que le terme correctif de référence $\delta^k(L_k)$, est nul. On a également supposé que l'essai était fait avec repérage (voir paragraphe 4.4.1.3).

4.4.4.2. Résultats pour un appareil à simple faisceau (schéma S).

Aux incertitudes élémentaires des mesures normales, énumérées au paragraphe 4.4.3.1, l'introduction de l'absorbeur de base B ajoute une incertitude nouvelle, notée $\Delta_{U}(+)$, portant sur la transmission de chaque association en série faite avec cet absorbeur. Elle correspond aux écarts fortuits qui peuvent se produire entre la transmission efficace de l'association en série et le produit des transmissions efficaces des absorbeurs associés.

Les incertitudes $\Delta_{\mathscr{A}_1}$ et $\Delta_{\mathscr{P}}$ étant toujours associées dans les formules (8) et (9) du paragraphe 4.4.3.2, le carré de l'incertitude Δ_j^k s'écrit en posant $\phi_0 = 1$ et en négligeant l'effet SCHOTTKY :

$$(\Delta_j^k)^2 = a(\Delta\phi_0)^2 + b\,(\Delta_{\mathscr{P}})^2 + \frac{1}{(\gamma_1\alpha)^2}\,(\Delta_{\mathscr{A}_1})^2 + c(\Delta_{\mathscr{Z}_1})^2 + d(\Delta_{\mathscr{L}})^2 + e(\Delta_U)^2 .$$

Les différents coefficients d'incertitude ont mêmes dimensions (++) dans cette égalité que dans les relations (8) et (9) du paragraphe 4.4.3.1, qui donnent l'incertitude instrumentale d'une mesure. Mais leurs expressions a, b, c, d, e sont ici beaucoup plus compliquées, car elles dépendent, à des degrés divers, de toutes les mesures de l'essai.

(+) U étant le symbole de la "réunion".

(++) c'est-à-dire représentent les mêmes "natures de grandeurs" (152).

Rappelons que, par construction du schéma d'essai (paragraphe 4.2.2.2), on a pour l'absorbeur de rang j :

$$T_j = (T_o)^j .$$

En posant, pour simplifier l'écriture :

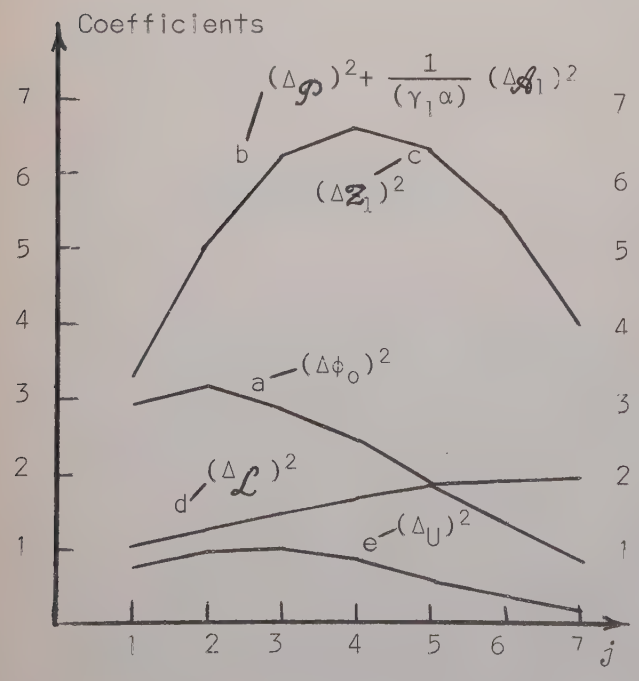
$$A = T_o^{\,2}$$

$$B = T_o^{\,2}$$

$$C = T_o^{\,2(j-k)} ,$$

les valeurs des coefficients d'incertitude sont données par le tableau 1 .

Les courbes des figures 1 et 2 représentent les valeurs numériques de ces coefficients pour $T_o = 0{,}90$ et un rang k de l'absorbeur de référence égal à 8.



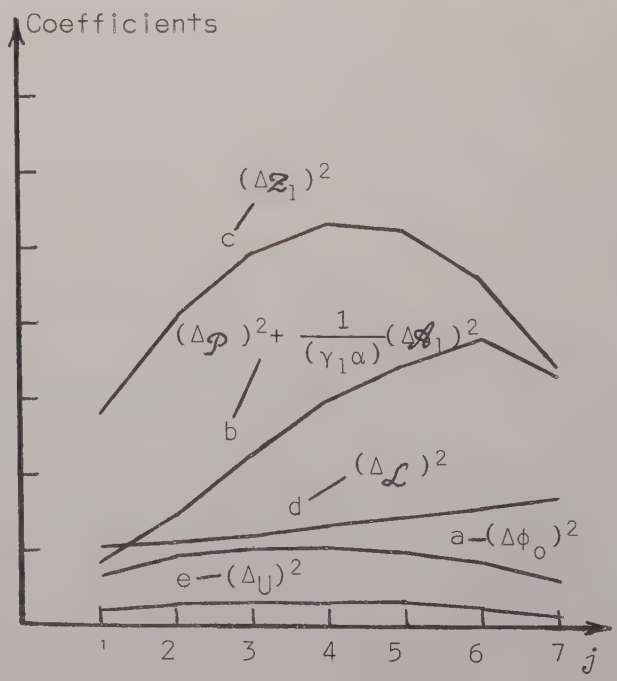


Figure 1 - schéma S (transmissions). Figure 2 - schéma S(densités optiques).

Tableau 1

Cas d'un appareil à simple faisceau (schéma *S*).

I. Echelle linéaire en transmission .

$$a = B\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 + \frac{j^2}{k^2} + 1\right] + 2e \ ;$$

$$b = a \ ;$$

$$c = \frac{2}{1 - A}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 (1 - B) + \frac{j^2}{k^2}(C - 1)\right] + \frac{j^2}{k^2} \ ;$$

$$d = C\frac{j^2}{k^2} + 1 \ ;$$

$$e = B\left[j\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 + (k - j)\frac{j^2}{k^2}\right].$$

II. Echelle linéaire en densité optique .

$$a = \frac{1}{(2{,}303)^2}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 + d + \frac{2e}{B}\right] \ ;$$

$$b = \frac{1}{(2{,}303)^2 B}\left[2\frac{1 - B}{1 - A}\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 + \frac{j^2}{k^2}(C - 1) + d\right] ;$$

$$c = d + \frac{2e}{B} \ ;$$

$$d = \frac{j^2}{k^2} + 1 \ ;$$

$$e = \frac{1}{(2{,}303)^2}\left[j\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 + (k - j)\frac{j^2}{k^2}\right]$$

4.4.4.3. Résultats pour un appareil à double faisceau (schémas P_2 et P'_2).

Pour éviter d'alourdir cet exposé, nous ne considèrerons ici que le cas des appareils à zéro électrique. Les calculs relatifs aux appareils à zéro optique sont tout à fait semblables, et leurs résultats sont, dans leurs grandes lignes, assez voisins.

Nous laisserons de côté le schéma P_1, analogue au schéma S précédemment envisagé, car il ne présente d'autre intérêt que la suppression de l'incertitude due à l'association en série, Δ_U .

Cette incertitude n'est pas remplacée par une incertitude d'association en parallèle, puisque les mesures d'un appareil à double faisceau se font toutes par une telle association, l'un des absorbeurs étant éventuellement absent, c'est-à-dire étant le "vide" ($\emptyset$).

Il en est évidemment de même avec les autres schémas avec transferts dont les incertitudes seront donc données par des expressions de la forme :

$$(\Delta_j^k)^2 = b\left[(\Delta_{\mathcal{P}})^2 + \frac{1}{(\gamma_1\alpha)^2}(\Delta_{\mathcal{A}_1})^2\right] + c(\Delta_{\mathcal{Z}_2\mathcal{A}_2})^2 + d(\Delta_{\mathcal{L}})^2 .$$

Ici les coefficients d'incertitude ont mêmes dimensions que ceux des relations (*10*) et (*11*) du paragraphe 4.4.3.2.

Pour les schémas "réguliers" P_2, P'_2, où les densités optiques sont en progression soit arithmétique soit géométrique de raison 2, le calcul de ces coefficients n'est guère plus difficile que dans le cas du paragraphe précédent.

Par contre, ce calcul est pratiquement inextricable pour les

variantes du schéma P autres que P'_2, car la suite des densités optiques qu'ils fournissent est irrégulière.

Heureusement, comme ses suites sont intermédiaires entre les progressions des schémas P_2 et P'_2 on peut admettre que les précisions des schémas correspondants sont également intermédiaires.

Nous nous sommes donc limitée aux cas de ces deux schémas.

Rappelons que, par construction (paragraphe 4.2.2.3), les suites des absorbeurs obtenus avec eux sont telles que l'on ait :

- pour le schéma P_2 :

$$T_j = (T_o)^j \ ;$$

- pour le schéma P'_2 :

$$T_j = (T_o)^{2^j - 1} .$$

A. Schéma P_2.

Avec les notations A, B, C du tableau précédent, les coefficients d'incertitude relatifs au schéma P_2 sont donnés par le tableau 2 ci-après :

Tableau 2.

Cas d'un appareil à double faisceau à zéro électrique (schéma P_2).

I. Echelle linéaire en transmissions.

$$b = \frac{1 + 3A}{1 - A}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 \left(1 - \frac{B}{A}\right) + \frac{j^2}{k^2}(C - 1)\right] + B\left(\frac{j^2}{k^2} + 1\right) + C\frac{j^2}{k^2} + 1 ;$$

$$c = \left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 \frac{B}{A} + \left(\frac{j^2}{k^2} + 1\right) B ;$$

$$d = \frac{B}{A}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 (j - 1) + \frac{j^2}{k^2}(k - j)\right] + C\frac{j^2}{k^2} + 1.$$

II. Echelle linéaire en densités optiques.

$$b = \frac{1}{4(2{,}303)^2 B} \cdot \frac{1 + 3A}{1 - A}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 \left(1 - \frac{B}{A}\right) + \frac{j^2}{k^2}(C - 1)\right]$$

$$+ \frac{1}{(2{,}303)^2}\left[\frac{j^2}{k^2}\left(1 + \frac{C}{B}\right) + \frac{1}{B} + 1\right] ;$$

$$c = \frac{1}{(2{,}303)^2}\left[\left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 \frac{1}{A} + \frac{j^2}{k^2} + 1\right] ;$$

$$d = \left(\frac{j}{k} - 1\right)^2 (j - 1) + \frac{j^2}{k^2}(k - j + 1) + 1 .$$

Sur les figures 3 et 4 ont été représentées les variations des coefficients d'incertitude relatifs au schéma P_2, avec les mêmes données que celles des figures 1 et 2, relatives au schéma S. Pour ces deux schémas le nombre des étapes (8) a été choisi de façon à permettre une comparaison avec le cas du schéma P_2', auquel sont consacrées les figures 5 et 6.

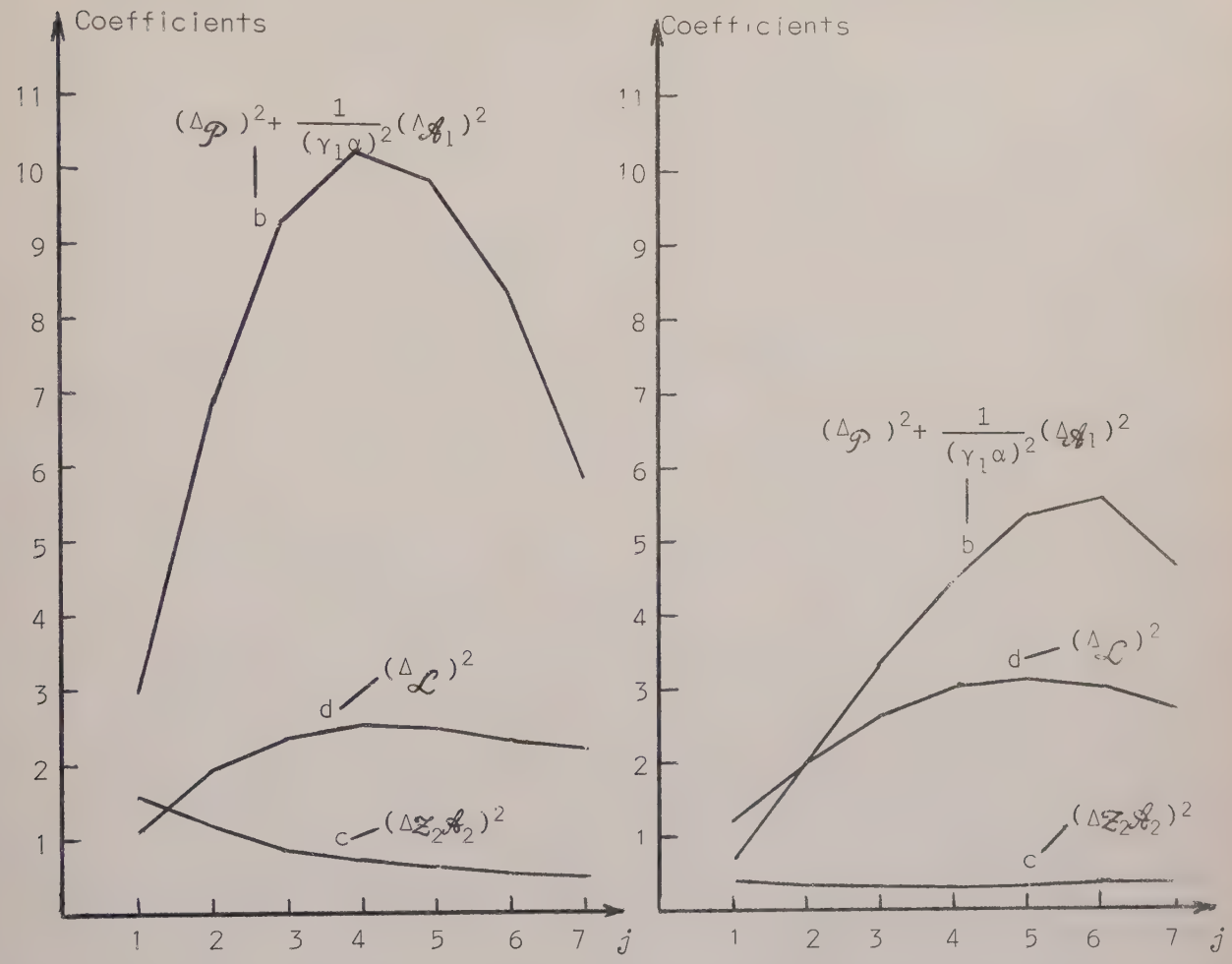


Figure 3 - schéma P_2 (transmissions). Figure 4-schéma P_2 (densités optiques).

B. Schéma P_2'

Le schéma P_2' conduit à des expressions plus complexes.

Définissons les quantités s_j^k par :

$$s_j^k = T_k + T_k \cdot T_{k-1} + \ldots + T_k \cdot T_{k-1} \cdot \ldots \cdot T_j + 1 \cdot$$

Elles s'écrivent encore :

$$s_j^k = 0 \qquad si \qquad j \geq k \quad ;$$

$$s_j^k = T_k(1 + s_j^{k-1}) \quad si \quad j < k$$

La dernière expression permet un calcul par récurrence.

En posant alors :

$$L = 1 + (k - j)\, T_{j+1} \,,$$

$$M = \frac{T_{j+1}}{T_{k+1}} \,,$$

$$N = 2 + s_{j+1}^k + 2\, s_j^k \,,$$

$$P = 2\, s_j^k + (k-j+1)\, T_{k-1} \,,$$

$$Q = 1 + 2\, s_j^k \,,$$

$$R = 1 + s_{j+1}^k + s_j^k \,,$$

$$U = 1 + 3\, s_j^k \,,$$

$$V = 2^{\,2^{(j-k)}} \,,$$

Les coefficients d'incertitude relatifs au schéma P_2' sont donnés par le tableau 3 .

Tableau 3

Cas d'un appareil à double faisceau à zéro électrique (schéma P'_2).

I. Echelle linéaire en transmission .

$$b = T_{j+1} + M.V\ (N + P) + 1 \quad ;$$

$$c = T_{j+1} + M.V\ (k-j+1) \quad ;$$

$$d = M.Q.V + 1 \quad .$$

II. Echelle linéaire en densité optique .

$$b = \frac{1}{(2,303)^2}\ V\ (U + \frac{R}{T_{k+1}} + k-j+1) + \frac{1}{T_{k+1}} + 1 \quad ;$$

$$c = \frac{1}{(2,303)^2}\ (L.V + 1) \quad ;$$

$$d = Q.V + 1 \quad .$$

Les figures 5 et 6 montrent les variations des coefficients d'incertitude relatifs au schéma P'_2, pour la même transmission initiale T_o que dans les figures 1 à 4.

Ce schéma a été limité à quatre étapes afin d'aboutir au même point final que les précédents (lecture de la mesure de l'absorbeur de référence).

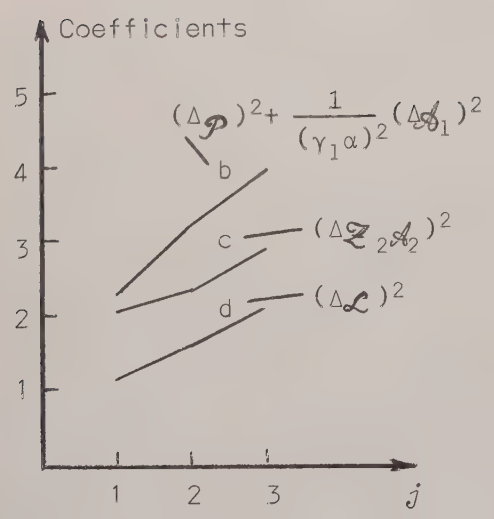


Figure 5 - schéma P_2'.
(transmissions)

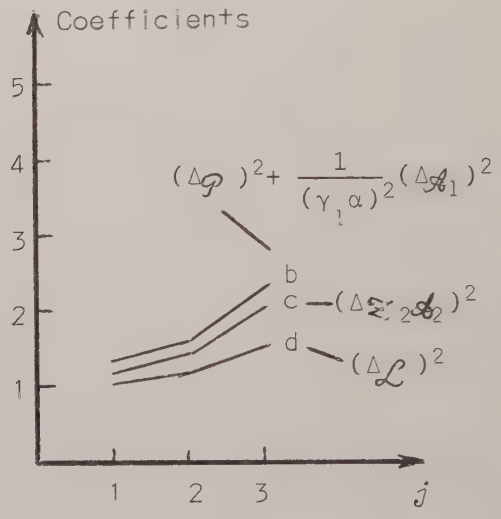


Figure 6 - schéma P_2'.
(densités optiques)

Pour faciliter la comparaison entre les précisions des schémas P_2 et P_2' couvrant la même étendue d'échelle, les valeurs des coefficients d'incertitude correspondants ont été portées en fonction des indications T ou D sur un même graphique (figures 7 et 8)(+).

(+) Rappelons que, le terme correctif de la dernière lecture étant supposé connu (et nul), les figures 1 à 8 représentent les coefficients d'incertitude jusqu'à l'avant-dernier seulement.

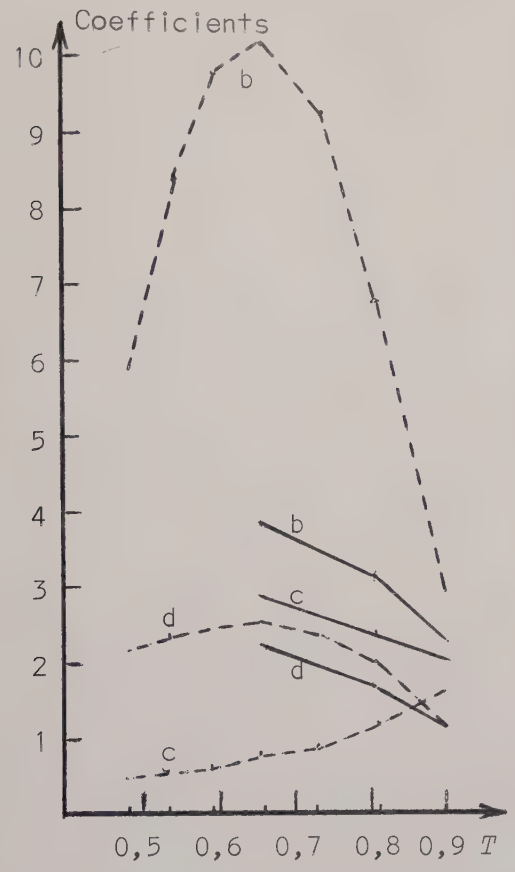


Figure 7 - (transmissions).

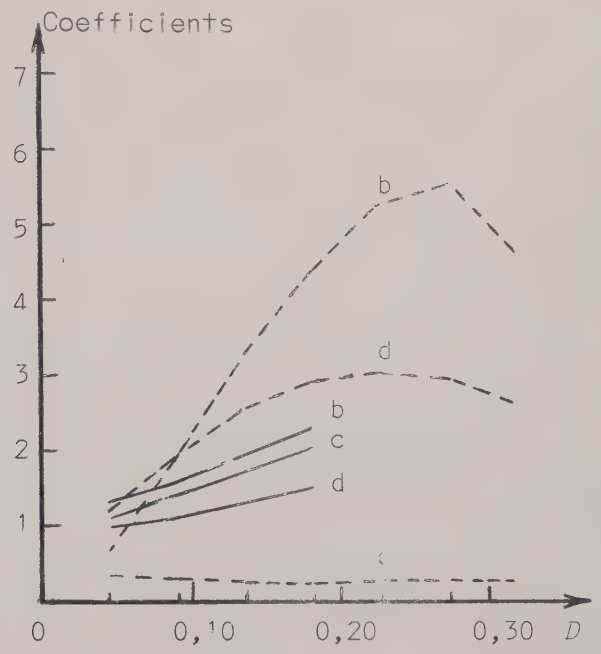


Figure 8 - (densités optiques).

----- schéma P_2,
——— schéma P'_2.

4.4.5. CONCLUSIONS.

Les résultats précédents appellent quelques observations.

Figures 1 et 2 - schéma *S*.

Les premiers coefficients d'incertitude, qui sont les plus importants eu égard aux ordres de grandeur relatifs prévisibles pour les incertitudes élémentaires, passent par un maximum dont l'abcisse est généralement voisine de $k/2$. Pour la transmission T_o = 0,90, son ordonnée est voisine de $1 + k/2$; elle diminue avec T_o.

On a donc ainsi une estimation du degré de précision du barême correctif obtenu par l'essai selon ce schéma. La part d'incertitude due à la mesure expérimentale (coefficients b, c d'une part et a d'autre part) n'excède guère $(1 + k/2)$ fois celle d'une mesure normale (2,25 fois dans l'exemple numérique des figures).

Figures 3 et 4 - schéma P_2.

Le schéma P_2 dérive du schéma P_1 analogue au précédent, mais chaque étape comporte trois mesures au lieu de deux. De façon très approximative, on peut admettre que les chances d'erreur sont multipliées par 3/2. Il est alors prévisible que les coefficients d'incertitude seront dans ce rapport avec les précédents. C'est effectivement ce qu'on observe en gros pour le maximum du coefficient b et pour les coefficients d.

Figures 5 et 6 - schéma P_2' .

Tous les coefficients croissent constamment avec le rang j ; mais comme le nombre des étapes est faible (par suite de leurs longueurs croissantes), la contribution des diverses causes d'incertitudes reste finalement assez petite.

Figures 7 et 8 - schéma P_2 et P_2' couvrant la même étendue d'échelle.

Il est clair que la précision du terme de rang k-1 dans le schéma P_2' (avec k=4) est meilleure qu'avec le schéma P_2, où son rang est $k/2$ (avec k= 8).

Ces deux schémas étant en quelques sortes des schémas extrêmes, ainsi qu'on l'a noté au paragraphe 4.4.4.3, les figures 7 et 8 présentent en somme, pour l'exemple choisi, les limites supérieures et inférieures

des incertitudes des variantes du schéma P_2 .

Tous les résultats précédents sont relatifs au cas où l'absorbeur de référence est le dernier construit. Des calculs analogues effectués pour des absorbeurs de rangs j supérieurs à celui de cet absorbeur (k) montreraient que, dans tous les cas, et surtout avec le schéma P_2', les coefficients des premiers termes d'incertitude croissent rapidement avec le rang j.

Il est donc indiqué, en particulier pour le schéma P_2', de choisir pour absorbeur de référence le dernier des absorbeurs construits.

Pour les schémas S et P_2, il est peut-être préférable de choisir l'avant-dernier d'entre eux. En effet, si l'on diminue ainsi k d'une unité, on réduit les incertitudes des termes de rang j inférieurs à k, et celle du seul terme de rang supérieur n'est cependant pas trop grande (+).

Ainsi se précise et se justifie la règle énoncée au paragraphe 4.2.2.2 B.

(+) Si le nombre des absorbeurs construits est assez élevé, il paraît même prudent de choisir pour absorbeur de référence l'antépénultième (voir par exemple le chapitre 5.3).

CINQUIEME PARTIE

EXEMPLES D'APPLICATION DE NOTRE METHODE D'ESSAI

5.0. INTRODUCTION

5.0.1. INTERET DES EXEMPLES PRESENTES.

Les chapitres qui suivent ont pour objet d'illustrer la théorie que nous avons développée, en présentant quelques compte-rendus d'essais que nous avons eu l'occasion d'effectuer.

A - Nous décrirons les essais de quatre absorptiomètres :

1. Un appareil (domaine visible) à simple faisceau et faisceau auxiliaire (voir paragraphe 1.3.1.1), à zéro optique, dont la graduation en unités arbitraires est linéaire en densités optiques : spectrophotomètre JEAN et CONSTANT - PROLABO (+). Son essai a été fait en suivant le schéma inductif S, avec un absorbeur de base hétérogène.

2. Un appareil à double faisceau et zéro optique (domaine ultra violet et visible), gradué en densités optiques : spectrophotomètre Graphi-Spectral JOUAN (++). L'essai a été fait selon un schéma P_2' complété par des étapes de composition.

3. Un appareil à double faisceau et zéro électrique (domaine ultra-violet et visible), gradué en transmissions : spectrophotomètre

---

(+) Appareil du laboratoire de Biochimie, Ecole Férét du Longbois, LIMOGES.

(++) Appareil du Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Police, Institut Médico-Légal, PARIS.

CF_4R OPTICA (+), pour l'essai duquel nous avons prévu et suivi une variante du schéma P_2 .

4. Un appareil à double faisceau et zéro optique (domaine infra-rouge) gradué en transmissions : spectrophotomètre 421 PERKIN-ELMER (++). Le schéma prévu (même variante du schéma P_2) a dû être modifié en cours d'exécution.

Les trois premiers essais ont été faits à l'aide d'absorbeurs ajustables, constitués par des cuves d'épaisseur fixe contenant des solutions absorbantes. Pour le quatrième nous avons employé des cuves à épaisseur variable, d'usage courant en spectrométrie infra-rouge.

Les schémas de ces essais et leurs conditions de réalisation sont donc assez variés pour être représentatifs de la diversité des situations qui peuvent se rencontrer dans la pratique.

Leur exposé nous donnera tout d'abord l'occasion de préciser certains points de détail que, par crainte de l'alourdir, nous avons dû négliger dans l'étude théorique précédente.

B - Ces compte-rendus expérimentaux indiqueront aussi et permettront de discuter quelques choix possibles pour les conditions indéterminées de l'application de notre méthode :

- nature des absorbeurs,
- schémas d'essai si plusieurs sont utilisables.

Mais ces exemples ne sauraient évidemment fixer de règles strictes pour ces points de détail.

(+)Appareil du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, BORDEAUX.

(++) Appareil du Laboratoire de Spectroscopie infra-rouge de la Faculté des Sciences, BORDEAUX - TALENCE.

Enfin les formules données au chapitre 4.3, seront concrétisées par des calculs numériques qu'il est avantageux d'effectuer à la règle à calcul mais que nous détaillerons, pour mieux en montrer la marche.

En outre, les résultats que nous rapportons fournissent un échantillon (de poids statistique très faible !) des distorsions d'échelle que peuvent présenter des appareils commerciaux courants.

Naturellement, on ne saurait prétendre en tirer les éléments d'une critique générale de modèles étudiés. Les distorsions constatées sont celles qui se manifestent inévitablement lorsqu'on cherche à tirer d'un appareil de mesure ses performances maximales.

Lorsqu'elles ne sont pas attribuables à son ancienneté, elles traduisent les limites de la précision avec laquelle il a été construit et étalonné.

Les appareils que nous avons essayés étant tous en service depuis plusieurs années, il est probable qu'une partie au moins des "défauts" que nous leur avons trouvés provient de leur usure ou des "interventions" qu'ils ont subies.

C - Un même plan a été suivi pour tous les exemples que nous donnons :

1. Nous commençons par une étude sommaire de l'appareil, considéré uniquement comme absorptiomètre, fonctionnant de façon statique, c'est-à-dire à longueur d'onde fixe. De ses caractéristiques ne sont mentionnées que celles qui présentent un intérêt à ce point de vue. Sauf exception, la précision de ses mesures fait seulement l'objet d'un simple rappel des résultats du chapitre 4.4.

2. Ensuite sont décrites (et éventuellement discutées) les conditions dans lesquelles s'est déroulé l'essai : schéma suivi et absorbeurs utilisés.

3. Enfin vient le compte-rendu détaillé de l'essai : le tableau des mesures faites et suivi du calcul des termes d'un barême de correction de linéarité, et, le cas échéant, de correction complète. La courbe de correction établie pour l'appareil en synthétise les résultats.

5.0.2. REMARQUES GENERALES SUR LES ESSAIS PRATIQUES.

Les lectures figurant dans nos tableaux sont des valeurs moyennes, calculées :

- soit à partir de lectures aussi précises que possible lorsque l'index d'affichage était rigoureusement immobile ;
- soit à partir d'estimations de sa position d'équilibre lorsqu'il était légèrement fluctuant.

Nous n'indiquons pas le détail des lectures faites, mais :

- dans le premier cas, nous précisons leur dispersion par l'indication de leur étendue (range) ;
- dans le second, le degré de précision que nous estimons être atteint est celui qui figure au paragraphe "précision des mesures" de l'étude sommaire de l'appareil.

Il nous semble opportun d'insister sur la distinction que nous venons de faire, et dont le bien-fondé peut n'apparaître pas évident. Elle s'applique à toutes les méthodes de zéro (+) et en particulier à celles qui sont mises en jeu sur les absorptiomètres au fonctionnement desquels

---

(+) mais elle ne leur est pas limitée.

nous nous réfèrerons.

A. Le bouclage de la chaîne de mesure peut être effectué manuellement, en contrôlant l'équilibre à l'aide d'un indicateur de zéro. Dans ce cas, le "bruit" de la mesure se manifeste à l'indication du zéro, mais non à l'affichage sur l'échelle photométrique dont *l'index, comme l'organe de compensation, est parfaitement immobile après chaque réglage.*

On peut donc effectuer avec autant de soin qu'on le désire le relevé de l'indication relative à chaque mesure (opération $\mathcal{L}$). On dispose de tout le temps nécessaire pour réduire l'incertitude de lecture $\Delta_{\mathcal{L}}$.

Dans ce cas, l'incertitude principale de la mesure se manifeste donc par la dispersion des indications obtenues pour des réglages répétés de l'équilibre électrique ou optique. Aussi doit-on considérer, non une lecture isolée, mais la moyenne d'une série de lectures, suffisamment groupées, correspondant à autant de réglages différents du compensateur, c'est-à-dire à autant d'approximations du zéro.

B. Si au contraire le réglage du compensateur est assuré par une boucle d'asservissement automatique, le "bruit" de la mesure se manifeste à l'ajustement de l'atténuateur, c'est-à-dire à l'affichage de la mesure (il se manifesterait aussi à l'indication du zéro si celle-ci était faite).

En principe, *l'index d'affichage reste animé d'oscillations aléatoires* de part et d'autre de sa position (idéale) d'équilibre. La lecture n'est donc pas le relevé aussi précis que possible de son abcisse, mais consiste en l'estimation visuelle de son abcisse moyenne (+). Etant

(+) La lecture s'accompagne donc d'une "intégration" dans le temps de la variable aléatoire qu'est l'abcisse de l'index.

donné l'important facteur personnel d'une telle lecture, on améliore la mesure en la répétant, et en prenant la moyenne des estimations faites.

C. Cependant, si le niveau de bruit est assez faible, et si l'amortissement et la rapidité du servo-mécanisme commandant le compensateur sont convenables (+), *l'index s'immobilise et permet une lecture précise*. On peut alors admettre que son indication correspond à l'atténuation qui réalise au mieux l'équilibrage, c'est-à-dire pour laquelle l'égalisation des signaux de mesure et de référence est effectuée, en moyenne, avec la meilleure approximation (++). La mesure est alors caractérisée par une excellente reproductibilité, et on pourrait se contenter d'une lecture.

En fait, par suite de la sensibilité limitée du servo-moteur, l'équilibre est souvent entaché d'une erreur qui dépend du sens de son mouvement avant l'arrêt. Aussi est-il indiqué de faire deux lectures (au moins), une pour chaque sens du mouvement. Il suffit pour cela de déséquilibrer l'appareil en déplaçant à la main l'index vers la droite ou vers la gauche de sa position d'équilibre (+++). Les erreurs de mobilité se compensent dans la moyenne de ces lectures ((8) p.101).

(+) voir par exemple (8) p. 101 et p. 143-191.

(++) L'amortissement du servo-mécanisme effectue ici l'intégration dans le temps du déséquilibre aléatoire des signaux de mesure et de référence, nul en moyenne.

(+++) Dans le cas des appareils infra-rouge à zéro optique, il est aussi simple d'interrompre l'un ou l'autre faisceau en y passant rapidement la main.

5.1. CHAPITRE PREMIER

ESSAI D'UN APPAREIL JEAN ET CONSTANT

5.1.1. ETUDE SOMMAIRE DE L'APPAREIL.

Le spectrophotomètre JEAN et CONSTANT (+) est un appareil à simple faisceau et faisceau auxiliaire, à zéro optique, dont le monochromateur à prisme de PELLIN - BROCA couvre le domaine des longueurs d'ondes comprises entre 375 et 1 000 mμ.

C'est un appareil de construction extrêmement simple et robuste, prévu pour l'application des méthodes d'analyse colorimétriques auxquelles l'un de ses auteurs a donné une grande impulsion.

5.1.1.1. Partie photométrique.

Le faisceau issu du monochromateur est divisé en deux par un miroir unique, placé à 45° sur son axe, qui l'intercepte sur la moitié de sa section.

L'un des faisceaux traverse le compartiment "cuves", l'autre

(+) PROLABO constructeur.

(faisceau auxiliaire), un absorbeur réglable de compensation du type "coin gris". Tous deux sont reçus en alternance sur la même zone de la cathode d'une cellule photoémissive (au césium ou à l'antimoine selon le domaine spectral).

Les déplacements du coin gris sont exclusivement manuels. Ils permettent la compensation d'opacités allant jusqu'à $D = 1$ environ. L'introduction d'un filtre gris de densité 1 en série avec le coin gris permet la mesure de densités comprises entre 1 et 2.

Les déplacements de l'index d'affichage (sur une échelle en arc de cercle) sont rendus dépendants de ceux du compensateur par un dispositif original qui permet de faire varier leur rapport.

La correspondance établie entre eux n'est pas linéaire. Elle peut se présenter par une relation de la forme :

$$(1) \qquad s = \frac{l}{2} + \text{arc tg}(\beta + \gamma x),$$

où :

l : est la longueur de l'échelle,

s : est abcisse curviligne de l'index sur l'échelle,

x : est l'abcisse du coin gris, comptée en unités arbitraires à partir d'une origine également arbitraire,

α et β sont des coefficients qui dépendent des unités choisies,

γ est un coefficient dont les variations modifient le rapport entre les indications et les densités optiques introduites par le coin gris sur le faisceau auxiliaire.

La distribution des densités optiques du coin gris étant sensiblement linéaire (en principe), l'échelle ne l'est pas mais suit une rela-

tion de la forme :

(2) $$I = 50\ (1 + tg\ \theta),$$

où θ est l'arc compris entre les graduations 50 (milieu de l'échelle) et I.

L'équilibration en l'absence d'absorbeurs (tarage à $D = 0$) se fait grâce à un diaphragme qui diminue la hauteur de la fente d'entrée à l'une ou l'autre de ses extrémités, selon qu'il faut atténuer l'un ou l'autre des faisceaux.

Le deuxième tarage de l'appareil s'effectue en ajustant à la valeur désirée l'indication correspondant à l'équilibre lorsqu'on introduit un absorbeur "de tarage" de densité optique voisine de 0,5, contenu dans l'appareil.

La figure 1 reproduit les grandes lignes du schéma de l'appareil fourni par le constructeur.

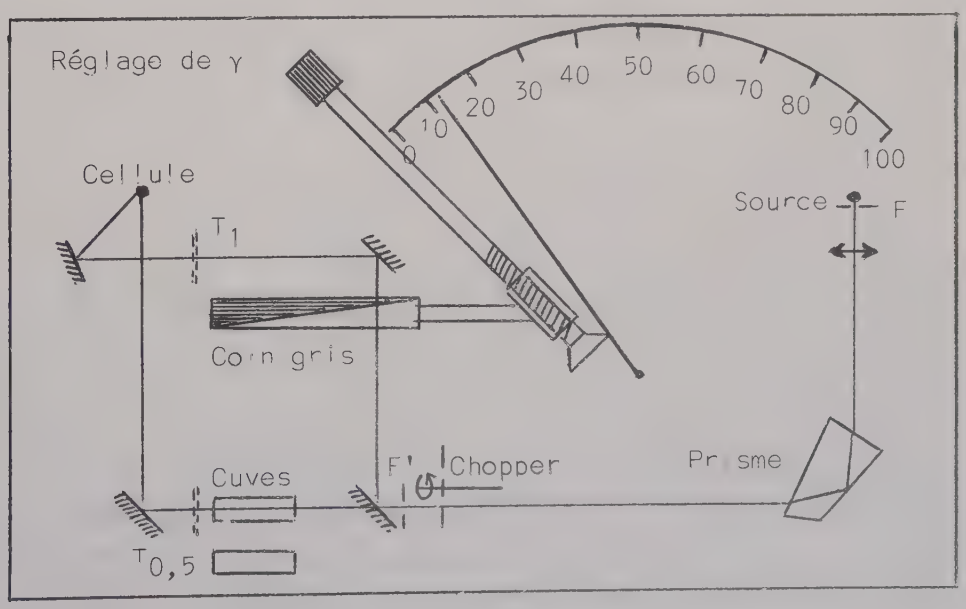


Figure 1.

F, F' : fentes.

5.1.1.2. Partie électronique.

Les faisceaux sont tour à tour occultés par un secteur tournant dont l'axe moteur entraîne un petit alternateur, qui fournit un courant en phase avec leur alternance.

Si les flux reçus par la cellule photoélectrique sont d'intensités différentes, le photocourant résultant a une composante alternative, qui est amplifiée, et dont la phase est comparée à celle de l'alternateur. Un dispositif sensible à la phase fait dévier dans un sens ou dans l'autre le milliampèremètre indicateur d'écart.

5.1.1.3. Précision des mesures.

Le dispositif indicateur d'écart possède cinq sensibilités différentes, pour chacune desquelles il convient de faire le réglage préalable du zéro électrique en l'absence de lumière, et chose plus gênante, du zéro optique. Ce dernier trait témoigne de la présence (au moins sur le modèle que nous avons eu entre les mains) d'une certaine dyssymétrie dans le système électronique de comparaison.

Il convient donc de faire un choix judicieux de la sensibilité, et de s'y tenir au cours d'une même série de mesures. Nous avons toujours opéré avec une sensibilité moyenne (réglage 4) pour laquelle la reproductibilité des mesures est excellente, et le bruit à l'indication du zéro, tout à fait négligeable (la situation est celle décrite au paragraphe 5.0.2 A.

L'échelle, qui s'étend en arc de cercle (90°) sur une quinzaine de centimètres, est gradué de 1 à 100 par unités et demi-unités. Sauf peut-être à ses extrémités, où elle est plus resserrée, il est possible d'y apprécier le cinquième des plus petites divisions, soit le dixième de

son unité arbitraire.

Avec un réglage convenable de la sensibilité, et sauf aux densités optiques supérieures à 1, il est habituel d'obtenir, après autant de déréglages et réglages successifs, des séries de six lectures absolument identiques. On n'aurait donc rien à gagner à choisir d'emblée la plus grande sensibilité.

Cat appareil est donc d'une remarquable stabilité, et l'imprécision de ses mesures n'est constituée pratiquement que par l'incertitude $\Delta\mathcal{L}$ des lectures.

5.1.2. *CONDITIONS DE L'ESSAI.*

5.1.2.1. *Schéma d'essai.*

Un seul faisceau étant accessible sur l'appareil, le schéma *S* est le seul utilisable pour son essai de linéarité. Il convient d'ailleurs parfaitement, puisque, l'échelle étant graduée en densités optiques, les intervalles qu'il fournit sont en principe égaux (voir paragraphe 4.2.2.2 et 4.2.3.1).

Nous avons indiqué, au paragraphe 4.2.3.1, que l'essai selon ce schéma peut se faire :

- soit avec un absorbeur de base homogène et un absorbeur hétérogène réglable,
- soit avec un absorbeur de base hétérogène et une cuve d'épaisseur variable, ou à défaut, une série d'absorbeurs homogènes ajustés.

Comme nous ne disposions ni d'un atténuateur hétérogène régla-

ble ni d'une cuve à épaisseur variable, nous avons effectué cet essai à l'aide d'absorbeurs liquides ajustés et d'un absorbeur de base hétérogène.

Toutes les mesures de l'essai, y compris le tarage préliminaire (voir fin du paragraphe 5.1.2.1), ont été faites avec une cuve présente sur le faisceau. Selon le schéma *S*, l'absorbeur de base y est introduit une fois sur deux, en série avec elle.

La disposition particulière du porte-cuve de l'appareil nous a permis d'éviter de monter l'absorbeur de base sur une articulation. En effet, ce porte-cuve est à deux logements (1) et (2) parallèles, assez longs, et par basculement autour d'un axe horizontal, il prend deux positions (1) et (2) dans lesquelles le faisceau traverse l'un ou l'autre logement (fig. 2).

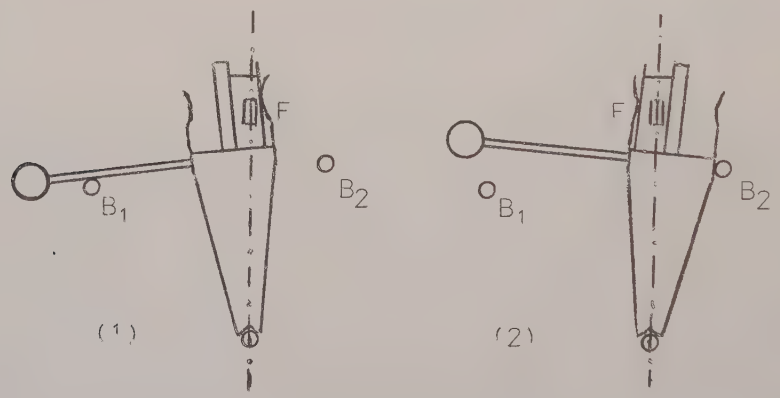


Figure 2.

B_1, B_2 : butées ; F : section du faisceau.

La reproductibilité de ses positions est parfaite. Nous l'avons vérifiée par le fait que l'absorbeur de base donne la même indication après chaque manoeuvre du porte-cuve.

Nous avons donc fixé le cadre de la grille dans l'un des logements (1) pour la durée de l'essai. La cuve contenant les solutions absorbantes est placée dans le logement que traverse le faisceau : en alternance (1) et (2), c'est-à-dire une fois sur deux en série avec l'absorbeur de base (+).

Les logements étant parallèles, le transfert de la cuve de l'un dans l'autre, accompagné du basculement du porte-cuve, revient à la faire pivoter autour d'un axe parallèle à celui du faisceau (de section *F* sur la figure 2).

Par suite, le système n'est utilisable que si la cuve présente la même transmission effective dans ses deux situations par rapport au faisceau.

Une solution analogue peut être adoptée (moyennant la même condition) pour l'essai de tous les appareils à simple faisceau qui disposent d'un système échangeur de cuves susceptible de recevoir des cuves à assez long parcours (au moins 2 cm). Cette réserve n'est pas un vain raffinement : des essais préliminaires nous ont amené à éliminer les quatre premières cuves que nous avons voulu utiliser et qui ne satisfaisaient pas à cette condition. C'est finalement à une cuve de très haute précision (HELLMA JQ 1 K 68) que nous avons dû recourir.

Le schéma d'essai du tableau ci-après (tableau I) correspond exactement à celui du paragraphe 4.2.2.2 (schéma *S*), mais il précise pour chaque mesure le logement contenant la cuve (c'est-à-dire la position du porte-cuve, puisque la cuve est toujours traversée par le faisceau).

(+) Selon les conclusions du paragraphe 5.1.2.2, l'ordre du couple grille/cuve était ici indifférent. Nous avons placé la grille à l'entrée du compartiment des échantillons et la cuve à sa sortie, car cette disposition nous était plus commode pour manipuler la cuve.

L'absorbeur de base y est désigné par B, la cuve pleine de solvant (+) par $\emptyset$, et pleine des différentes solutions ajustées, par $A_1, A_2, \ldots, A_j, \ldots$

Rappelons que l'absorbeur de base est à demeure dans le logement (1).

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b
Logement contenant la cuve et position du porte-cuve	1	2	1	2	1	2
Absorbeurs traversés	$B + \emptyset$	A_1 §	$B + A_1$	A_2 §	$B + A_2$	A_3 §
Lecture	I_1	I_1 §	I_2	I_2 §	I_3	I_3 §
D.O. efficace	D_o		$2\,D_o$		$3\,D_o$	

Tableau I.

Après chaque étape on peut intercaler une mesure de l'absorbeur B seul dans son logement, et vérifier ainsi la stabilité de l'appareil.

5.1.2.2. Choix de l'absorbeur de base.

Il ne nous a pas été possible de nous procurer de grilles métalliques ayant une densité optique inférieure à 0,25 environ. Nous avons donc cherché à utiliser un fragment de tissu léger noir, fortement tendu et collé à sa périphérie sur un petit cadre métallique ayant les dimensions

(+) Acide sulfurique à 1 p. 100.

extérieures d'une cuve de verre (+).

Un tissu de bas en nylon noir fournit ainsi une grille dont la densité optique est voisine de 0,14. Cette valeur étant trop élevée pour un essai précis, nous avons construit une grille plus légère encore en démaillant ce tissu par étirage latéral. Collé entre deux cadres, le réseau de fils parallèles ainsi obtenu possède une densité optique voisine de 0,045. La superposition et le collage simultané de deux tels réseaux croisés fournit donc une grille de densité optique à peu près égale à 0,09 (voir figure 1 p. 108).

L'aspect brillant de ce genre de tissu montre que le pouvoir réflecteur des grilles ainsi construites, bien que certainement très faible, n'est pas nul. Nous allons voir que l'interaction qu'il établit entre une telle grille et une cuve placée en série est cependant négligeable. Nous ne tiendrons pas compte de la diffusion qui paraît beaucoup moins importante dans le cas d'une fibre lisse comme le nylon.

A. Influence des pouvoirs réflecteurs.

Etant donnés deux absorbeurs associés, les rayons réfléchis vers le photorécepteur par le premier d'entre eux l'ont déjà traversé puis ont subi une réflexion sur le second (figure 3).

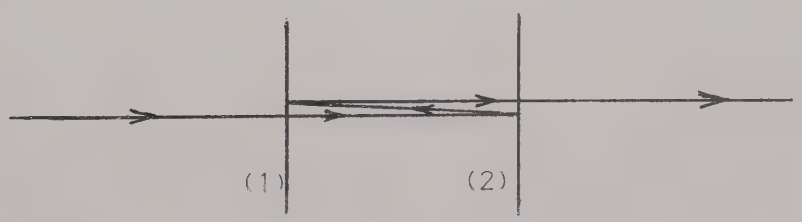


Figure 3.

(+) Il faut utiliser une colle très puissante, telle que l'araldite, et maintenir les fils sous tension pendant tout le séchage.

Soient R_1, R_2 le taux de réflexion globale des deux absorbeurs. Si la transmission "intrinsèque" du second est T_2, le rapport du flux qu'il atténue au flux qu'il reçoit est $(1 - R_2)$ et sa transmission efficace T_2^e s'écrit :

$$T_2^e = T_2 \ (1 - R_2).$$

Le flux qu'il reçoit du premier absorbeur lui arrive pour une part directement et pour le reste après un nombre variable de doubles réflexions, dont chacune conserve une fraction R_1, R_2 du flux antérieur.

Le rapport du flux transmis par le deuxième absorbeur au flux transmis par le premier s'écrit donc :

$$T_2^e \left[1 + R_1 R_2 + (R_1 R_2)^2 + \ldots \right] ,$$

Soit encore :

$$\frac{T_2^e}{1 - R_1 R_2} .$$

Par suite de la présence du premier absorbeur, la transmission efficace du second paraît donc multipliée par $\frac{1}{1 - R_1 R_2}$. Ce coefficient mesure l'interaction qui résulte de l'association faite. Remarquons que si le produit $R_1 \cdot R_2$ est petit, ce coefficient est très peu différent de $1 + R_1 R_2$: il suffit donc de considérer seulement la première double réflexion.

Avant d'en faire une évaluation approximative, nous ferons deux remarques qu'appelle sa forme :

a) La disposition relative des absorbeurs (1) et (2) paraît indifférente . Nous verrons que l'existence des rayons divergents après réflexion sur une grille peut conduire à modifier cette conclusion.

b) Si T_1^e est la transmission efficace du premier absorbeur. L'association (1) + (2) a donc pour transmission efficace :

$$T^e_{1+2} = \frac{T_1^e \cdot T_2^e}{1 - R_1 R_2}$$

On peut regarder l'association faite comme dépourvue d'interaction si l'on remplace la transmission efficace de l'un des absorbeurs, par exemple T_1^e, par le quotient $\frac{T_1^e}{1 - R_1 R_2} = T_1'$:

$$T^e_{1+2} = T'_1 \cdot T^e_2 \quad .$$

Cette transmission efficace est utilisable pour les associations de l'absorbeur (1) avec tous les absorbeurs (2) ayant même pouvoir réflecteur R_2 . Ceux que forme une cuve pleine de solutions de concentration variées présentent cette propriété avec une assez bonne approximation. On pourra donc admettre qu'une grille dont la transmission efficace apparente aura été mesurée en présence d'une cuve pleine de solvant est sans interaction avec la même cuve, pareillement située, pleine de solutions absorbantes diluées.

Ceci apporte une justification supplémentaire à la pratique que nous avons envisagée au paragraphe 4.2.2.1 : le tarage à $D = 0$ sera fait en présence d'une cuve de solvant, et la mesure de l'absorbeur de base sera faite sur son association en série avec cette cuve.

Evaluons maintenant l'ordre de grandeur du coefficient d'interaction.

Si les deux absorbeurs étaient des cuves d'indice $n = 1,5$, le pouvoir réflecteur de chaque face extérieure, selon les lois de FRESNEL, serait égal à 0,04. Comptant pour égales les réflexions aux deux faces extérieures de chacune, et pour négligeables celles qui se produisent aux interfaces paroi-liquide, le pouvoir réflecteur global de chaque cuve serait voisin de 0,08 ((85) p. 83). En regardant chacune d'elles comme un réflecteur simple, le coefficient d'interaction serait de :

$$\frac{1}{1 - (0,08)^2} \simeq 1,0064 .$$

En fait les réflexions sont beaucoup plus nombreuses, et la valeur précédente est un minimum. On peut admettre que ce coefficient dépasse 1,01 ; on commettrait donc une erreur d'au moins un centième en prenant pour transmission de l'association (1) + (2) le produit des transmissions efficaces T_1, T_2.

Si l'un des absorbeurs est une grille, le coefficient d'interaction dépend encore du facteur de réflexion de sa surface. Mais alors interviennent des effets d'ordre géométrique qui en réduisent la valeur.

B. Influence des conditions géométriques de l'association.

Dans le cas où l'un des absorbeurs est une grille et l'autre une cuve, il n'y aurait aucune double réflexion si la face réfléchissante de la grille était plane, parallèle à celles de la cuve, et perpendiculaire au faisceau, supposé rigoureusement parallèle. En effet les pinceaux réfléchis et transmis par la grille seraient exactement complémentaires, en sorte qu'aucun rayon ne pourrait être successivement réfléchi et transmis par elle.

L'existence de réflexions multiples tient au fait que cette

hypothèse n'est généralement pas réalisée. Nous supposerons néanmoins, pour raison de simplicité, que le faisceau, parallèle, est perpendiculaire aux faces réfléchissantes de la cuve.

Du fait que la grille est formée de fils cylindriques, les rayons qu'elle réfléchit sont très largement divergents, et d'intensité variable avec leur direction.

De tous ceux qui quittent la surface de la grille, seuls atteindront le photorécepteur les rayons qui auront traversé une certaine pupille P située après la grille sur le trajet du faisceau : ce sont les rayons efficaces. Nous allons les caractériser en nous limitant au cas d'une seule double réflexion.

1 - Si la grille est le premier absorbeur, (grille antérieure), les rayons doublement réfléchis renversés et les rayons qu'elle transmet directement non renversés ont le même trajet. Si la pupille P est vue de la grille sous l'angle 2ϕ, elle ne reçoit que les rayons faisant avec l'axe du faisceau un angle inférieur à ϕ.

Il est clair que, pour les rayons non renversés, l'angle d'incidence sur les fils doit être supérieur à $\frac{\pi - \phi}{2}$, et que pour les rayons renversés il doit être inférieur à $\frac{\phi}{2}$ (figure 4).

Les rayons non renversés efficaces seront donc ceux dont la distance à l'axe des fils est supérieure à $r.\cos\frac{\phi}{2}$, r étant le rayon du fil. Comme l'angle ϕ est en général petit, leur incidence est presque rasante et l'on peut admettre un facteur de réflexion égal à 1.

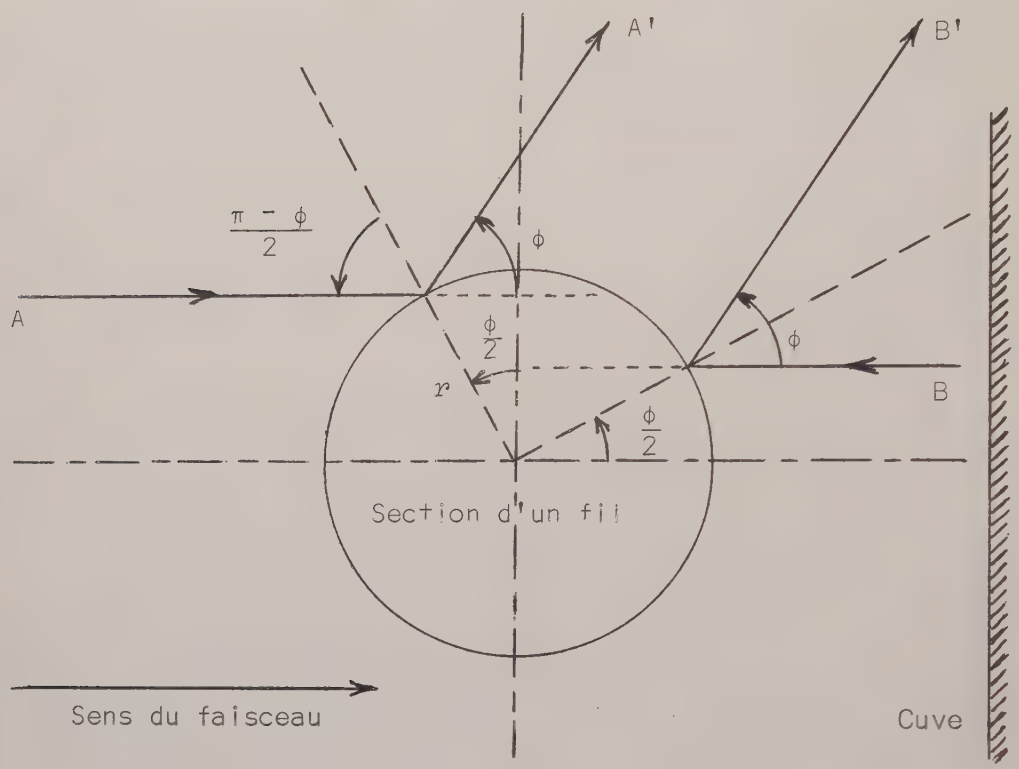


Figure 4.

A, A' : rayon non renversé ; *B, B'* : rayon renversé.

La section droite efficace d'arrêt des fils est donc dans un rapport $\cos \frac{\phi}{2}$ avec leur section réelle. L'absorption $(1-T)$ de la grille est ainsi un peu plus faible que le rapport de la section droite F de l'ensemble de ses fils à sa surface totale S. Elle s'écrit :

(1) $$1 - T = \frac{F}{S} \cos \frac{\phi}{2} \quad .$$

Les rayons renversés efficaces seront ceux dont la distance à l'axe des fils est inférieure à $r.\sin \frac{\phi}{2}$. Leur incidence est donc presque normale et, jusqu'à des angles $\frac{\phi}{2}$ voisins de 30°, on ne commet pas une grande erreur à prendre pour facteur de réflexion celui qui s'applique à

l'incidence normale, R_o (+). Les angles réels sont en général beaucoup plus petits.

La section droite efficace de réflexion de l'ensemble est donc dans un rapport $\sin \frac{\phi}{2}$ avec leur section réelle F et le facteur globale de réflexion R' de la grille ainsi placée s'écrit :

$$R' = R_o \frac{F}{S} \sin \frac{\phi}{2} \quad . \tag{2}$$

En combinant les équations (1) et (2), on obtient une expression qui permet le calcul du facteur R' :

$$R' = R_o (1 - T) \operatorname{tg} \frac{\phi}{2} \quad . \tag{3}$$

Conséquence pratique :

Il est clair que, dans cette disposition, on réduit l'interaction grille-cuve en diminuant le plus possible l'angle ϕ, c'est-à-dire en éloignant la grille de la pupille P. On devra donc placer la grille le plus près possible de l'entrée du compartiment des cuves (et même avant si on le peut). Mais la distance de la grille à la cuve est indifférente.

2 - Si la grille est le second absorbeur, les rayons qu'elle ne renverse pas suivent un chemin optique plus court que ceux qu'elle renverse et qui sont ensuite réfléchis par la cuve (que, pour simplifier nous considèrerons comme un miroir simple).

Selon le trajet des rayons non renversés la pupille est donc vue sous un angle 2 ϕ plus grand que selon le trajet des rayons renversés. Avec ce dernier trajet, l'angle 2 ϕ' est celui sous lequel est vue de la grille

(+) si la réflexion suit les lois de FRESNEL : voir (30), p. 339, fig.342.

l'image P' de la pupille P dans le miroir formé par la face antérieure de la cuve (figure 5).

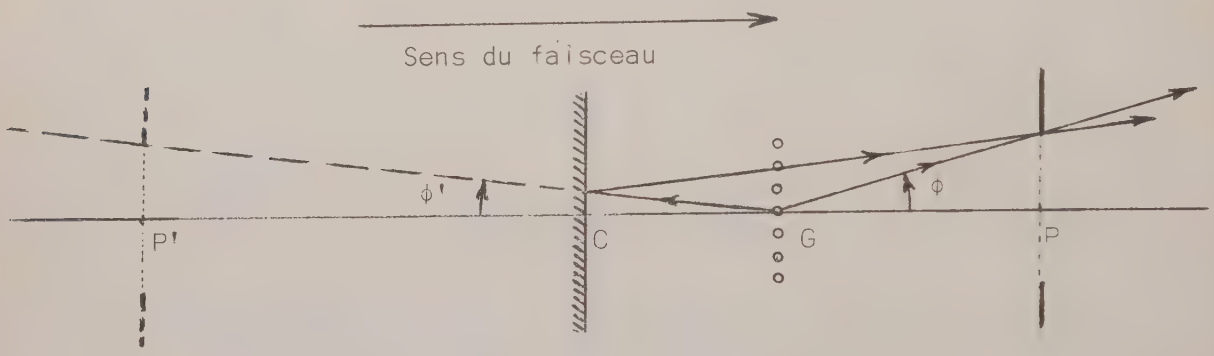


Figure 5.

Le facteur de réflexion globale de la grille s'écrit maintenant :

$$R'' = R_o \frac{F}{S} \sin \frac{\phi'}{2} \quad . \tag{4}$$

L'opacité de la grille étant toujours donnée par la relation (1) le facteur R'' se calcule commodément par la formule (5) :

$$R'' = R_o (1 - T) \frac{\sin \frac{\phi'}{2}}{\cos \frac{\phi}{2}} \quad . \tag{5}$$

Conséquence pratique :

Le facteur $\sin \frac{\phi'}{2}$ varie dans le même sens que tg ϕ', c'est-à-dire en sens inverse de la longueur $GP' = 2\,d' - d$, où d et d' sont respectivement les distances de la pupille à la cuve C et à la grille G.

On diminue donc le facteur de réflexion R'' en rapprochant la grille de la pupille P et en en éloignant la cuve.

Dans cette disposition, on a donc intérêt à placer la cuve à l'entrée du compartiment des échantillons, et la grille à sa sortie.

3. Comparaison des deux dispositions.

Si l'on échange les positions de la grille et de la cuve (+) on obtient la disposition la plus favorable à grille antérieure. Le rapport des facteurs de réflexion globale s'écrit alors (figure 6) :

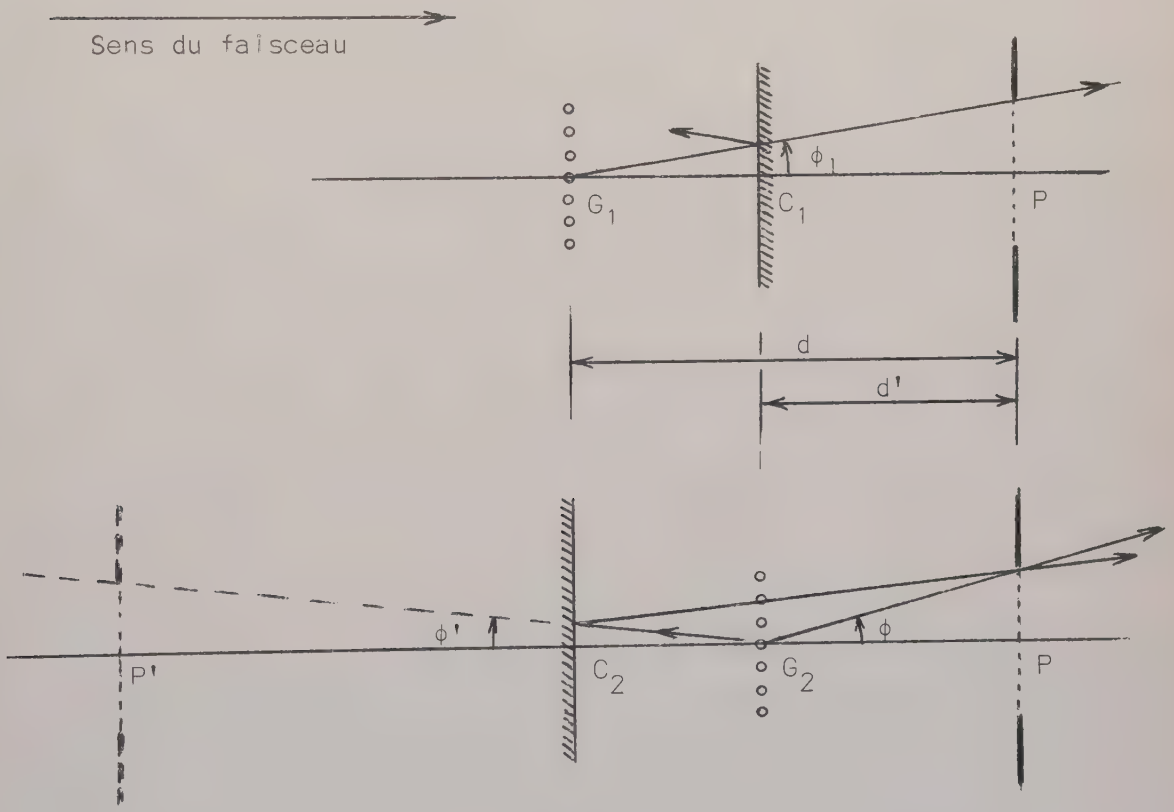


Figure 6.

$$\frac{R'}{R''} = \frac{\sin \frac{\phi_1}{2}}{\sin \frac{\phi'}{2}} \approx \frac{\operatorname{tg} \phi_1}{\operatorname{tg} \phi'} = \frac{G_2 P'}{G_1 P} = \frac{2d - d'}{d} = 2 - \frac{d'}{d} .$$

(+) et, de ce fait, celles des lettres d et d'.

Comme d' est inférieur à d, R' est supérieur à R''. La seconde disposition est donc préférable. En fait son avantage sur la première est assez minime car elle réduit tout au plus de moitié le pouvoir réflecteur.

Cependant, cet avantage n'est pas à négliger si la distance d' est très petite devant d, c'est-à-dire lorsque la longueur du compartiment des cuves est grande devant la distance qui sépare sa sortie de la pupille P.

C'est le cas des appareils du domaine infra-rouge, dont le faisceau n'est en général pas exactement parallèle, mais converge en un plan situé à quelques centimètres du compartiment des cuves, assez larges. Dans ce plan se situe la pupille qui est l'image de la fente d'entrée du monochromateur par un retour inverse de la lumière (voir par exemple figure 1, à la page 314).

C'est aussi le cas de certains appareils du domaine visible-u.v., où la cuve est située après le monochromateur. La fenêtre de sortie du compartiment des cuves joue le rôle de pupille si elle est suivie d'une lentille ou d'un miroir qui focalise le faisceau sur la surface photosensible.

Par contre, l'ordre dans lequel on associe la grille et la cuve est pratiquement indifférent lorsque la surface photosensible limite directement l'ouverture du faisceau des rayons "efficaces", et qu'elle se trouve à une assez grande distance du compartiment des cuves. C'est en particulier le cas du spectrophotomètre JEAN et CONSTANT.

Pour fixer les idées, nous terminerons en calculant une valeur approchée du coefficient d'interaction dans le cas de l'association d'une grille et d'une cuve (grille antérieure) sur cet appareil.

Dans l'ignorance où nous sommes du facteur de réflexion du fil de nylon noir, nous adoptons pour lui la valeur 0,04 relative à un matériau transparent d'indice 1,5 (+) ; elle est certainement très supérieure à la réalité.

La valeur de l'angle ϕ peut s'estimer à partir des dimensions de la photocathode (inférieures à 1 cm) et de la longueur d (supérieure à 20 cm). Ainsi :

$$\operatorname{tg} 2\,\phi < \frac{1}{20}$$

d'où l'on tire directement : $\operatorname{tg} \frac{\phi}{2} < \frac{1}{80}$.

Adoptons la valeur 1/80. La transmission de la grille étant voisine de 0,80 (D = 0,10), il vient par application de la formule (3) :

$$R' \simeq 0{,}04\ (1 - 0{,}80) \cdot \frac{1}{80} + 10^{-4}.$$

Si le facteur de réflexion R de la cuve est de 0,08, le coefficient d'interaction a pour borne supérieure :

$$1 + RR' \simeq 1 + 8 \cdot 10^{-6}\ .$$

L'écart entre la transmission effective de l'association faite et le produit des transmissions des absorbeurs associés est donc inférieur à 10^{-5} en valeur relative : il est absolument négligeable.

En conclusion, une grille de fils de nylon noir nous paraît convenir parfaitement pour constituer l'absorbeur de base d'un essai de linéarité dans le domaine visible.

Etant donné la petitesse du coefficient d'interaction avec les

(+) Voir (85), p. 83.

cuves, il ne paraît pas indispensable de toujours lui associer une cuve. Cette précaution, peut-être superflue, ne peut évidemment qu'améliorer encore leur comportement en association.

La mesure de la grille que nous avons montée fournit la valeur 10,8 sur l'échelle dans les conditions suivantes :

- tarage à $I = 0$ en présence d'une cuve en quartz pleine d'une solution d'acide sulfurique à 1 p. cent ;
- tarage à $I = 0,60$ à l'aide du filtre de densité optique 0,50 inclus dans l'appareil.

Nous avons adopté ce second tarage car le dispositif de réglage du coefficient d'expansion de l'échelle (noté γ au paragraphe 5.1.1.1) ne permet pas d'obtenir la lecture 0,50.

La mesure de l'absorbeur de base seul sur le faisceau fournit une valeur plus faible (7,9) dont la vérification en cours d'essai permet de s'assurer de la stabilité du réglage du système photométrique.

REMARQUE

Bien que la température reste très modérée à l'intérieur du compartiment des cuves, et que les effets de dilatation des fils de nylon soient vraisemblablement négligeables, il est prudent, avant de commencer les mesures sur l'absorbeur de base, d'attendre quelques minutes pour lui laisser le temps de se mettre à la température de son enceinte.

5.1.2.3. Choix des absorbeurs ajustés.

Pour cet essai en lumière visible, le choix d'un corps absorbant destiné à constituer les absorbeurs ajustés était très indéterminé. Cepen-

dant, n'ayant aucune raison de choisir un colorant organique particulier dont nous aurions dû étudier au préalable la stabilité des solutions à la lumière, nous avons préféré utiliser un sel minéral.

Nous nous sommes adressé au Sulfate de Cobalt $CoSO_4$, 7 H_2O, proposé comme étalon de transmission par certains auteurs (48, (63) p. 43) qui ont confirmé son excellente stabilité en solution.

Les solutions de ce sel en milieu sulfurique dilué (H_2SO_4 à 1 p. cent) présentent un maximum d'absorption à 510 mμ, longueur d'onde à laquelle nous avons donc effectué l'essai.

Nous n'avons évidemment pas été retenu par le fait que ses solutions diluées soient réputées suivre la loi de BEER, que notre essai ne met pas à profit. Les solutions que nous avons utilisées pour obtenir les plus fortes densités optiques de l'essai sont d'ailleurs assez concentrées.

Selon KORTÜM ((111) p. 303), le coefficient d'extinction molaire ε_{510} a pour valeur 4,76. La gamme des concentrations nécessaires à l'essai dépend du coefficient d'expansion γ fixé pour l'échelle.

Dans les conditions de tarage précisées à la fin du paragraphe 5.1.2.1, qui sont celles de l'essai, l'extrémité de l'échelle correspond à une densité optique de l'ordre de 0,84, qui est atteinte par une solution de sulfate de cobalt à environ 49 g/l.

Les concentrations des solutions qui fournissent pour indications les multiples de celles de l'absorbeur de base, sont donc voisines des multiples de 5,4 g/l.

Pour abréger la durée des ajustements, nous avons donc préparé des solutions ayant approximativement ces titres, par dilutions d'une so-

lution-mère à 54 g/l.

5.1.3. COMPTE-RENDU D'ESSAI.

5.1.3.1. Mesures effectuées.

Les indications lues sur l'échelle ne présentent pratiquement aucune dispersion : nous avons souligné plus haut la grande reproductibilité des mesures de l'appareil essayé. La graduation par demi-unités nous a permis de faire des interpolations également reproductibles, bien que sans doute non exemptes d'erreurs (+).

L'essai a été effectué deux fois indépendamment, à vingt-quatre heures d'intervalle.

Les moyennes des mesures faites au cours de ces deux essais sont rassemblées dans le tableau II.

Pour les trois dernières mesures (†), un verre neutre ("surcharge T_1") est introduit en série avec le coin gris dont l'opacité est insuffisante.

La mesure de cet absorbeur en unités de la graduation dépend naturellement du coefficient γ d'expansion de l'échelle. Avec le réglage adopté pour cet essai, la mesure de la surcharge T_1, effectuée selon les indications du constructeur, fournit l'indication 99,5. Il convient donc

(+) Il est clair qu'un barême de correction s'applique en fait aux lectures fournies par l'ensemble "appareil + opérateur". L'équation personnelle de ce dernier consiste pour une bonne part en ses erreurs habituelles (systématiques) d'interpolation.

d'ajouter cette valeur aux lectures L_9 et L_{10}.

Lectures (moyennes)	Essai n° 1	Etendues	Essai n° 2	Etendues
L_0	0,0	ε	0,0	ε
L_1	10,8	ε	10,8	ε
L_2	21,7	ε	21,7	ε
L_3	32,8	ε	32,8	ε
L_4	43,8	ε	43,9	ε
L_5	55,1	ε	55,2	ε
L_6	66,3	ε	66,4	ε
L_7	77,6	ε	77,7	ε
L_8	89,5	ε	89,5	ε
L_9	1,4 †	ε	1,4 †	ε
L_{10}	12,2 †	ε	12,2 †	0,1
L_{11}	23,1 †	0,1	23,2 †	0,1

Tableau II.

Lorsque cette surcharge est utilisée, la sensibilité de l'appareil devrait être augmentée (+). Il en résulterait deux inconvénients :

- une diminution du rapport signal/bruit, donc de la précision ;
- la nécessité d'un nouveau réglage du zéro, par suite de la dissymétrie que nous avons signalée au paragraphe 5.1.1.2.

(+) Le réglage de sensibilité est le même pour toutes les mesures du tableau II.

Par ailleurs, il est probable que la distorsion de linéarité due au coin gris doit être la même avec la surcharge qu'en son absence.

C'est ce que suggèrent les lectures L_9, L_{10}, L_{11}, dont les écarts sont les mêmes que ceux des lectures voisines L_0, L_1, L_2 .

Il n'est donc pas nécessaire de poursuivre l'essai au-delà d'un premier parcours de l'échelle.

Pour ces diverses raisons, et compte tenu des résultats du paragraphe 4.4.4.2, qui montrent que l'incertitude des termes du barême de correction croît avec le nombre des étapes de l'essai, nous avons limité celui-ci aux neuf premières effectuées.

5.1.3.2. Calcul du barême de correction.

Compte tenu des conclusions de la section 4.4.5, l'avant-dernier des absorbeurs retenus pour l'essai a été pris pour absorbeur de référence. Nous supposons donc exacte la lecture L_8.

Le calcul des termes correctifs, pour les deux essais, est résumé dans le tableau III. Il s'effectue par application de la formule (5') du paragraphe 4.2.3.1 B) qui s'écrit ici :

$$\delta^k(L_j) = \frac{r_j}{r_k} L_k - L_j \quad ,$$

où : $k = 8$, $r_k = 8$, $L_k = 89{,}5$.

n° $j = r_j$	$\frac{r_j}{r_k} L_k$ (arrondi)	Essai n° 1		Essai n° 2	
		L_j	δ^8_j	L_j	δ^8_j
1	11,2	10,8	- 0,4	10,8	- 0,4
2	22,4	21,7	- 0,7	21,7	- 0,7
3	33,6	32,8	- 0,8	32,8	- 0,8
4	44,7	43,8	- 0,9	43,9	- 0,8
5	55,9	55,1	- 0,8	55,2	- 0,7
6	67,1	66,3	- 0,8	66,4	- 0,7
7	78,3	77,6	- 0,7	77,7	- 0,6
8	89,5	89,5	0	89,5	0
9	100,7	99,5+1,4	+ 0,2	99,5+1,4	+ 0,2

Tableau III.

Les courbes de correction de linéarité obtenues par les deux essais sont représentées sur la figure 7. Leur accord est très satisfaisant.

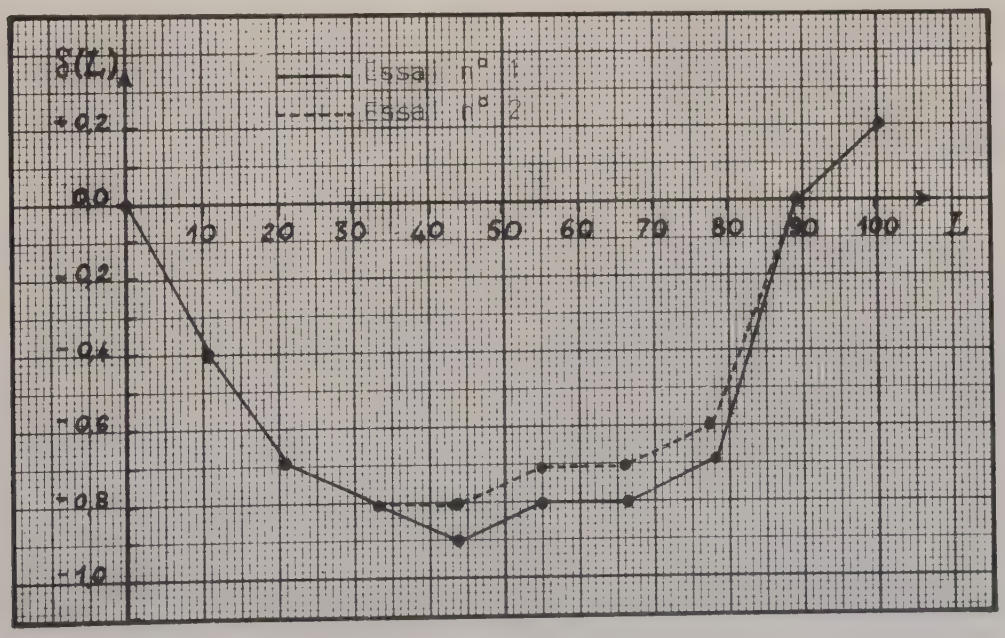


Figure 7.

5.1.4. COMMENTAIRES.

A - Le plus grand (en valeur absolue) des termes correctifs calculés n'atteint pas une unité de l'échelle photométrique, mais dépasse la valeur de sa plus petite graduation (une demi-unité). La distorsion est donc faible, mais notable.

Il n'est pas possible de négliger la correction de linéarité si l'on veut exploiter la remarquable fidélité du spectrophotomètre JEAN et CONSTANT, qui permet de le ranger dans la classe de précision de ± 0,1 p. cent (+).

En effet l'étendue de la distorsion (écart des termes de correction extrêmes) atteint dix fois l'erreur absolue de mesure.

B - La forme de la courbe de correction (figure 7) présente une symétrie approximative mais frappante, qui est sensiblement celle de l'échelle par rapport à l'abcisse 50.

Ce fait suggère que la distorsion provient principalement d'une cause simple en relation avec la géométrie de l'échelle.

Le tracé de sa graduation qui obéit à une loi géométrique simple (++) est facile à réaliser de façon mécanique, et ne doit pas avoir d'erreur systématique importante. Mais s'il est exact, une distorsion peut cependant résulter :

- d'un écart angulaire $\Delta\phi$ entre l'orientation théorique de l'index (telle qu'elle doit résulter de la position du coin gris) et son orientation réelle sur l'échelle.

(+) Rappelons que la classe de précision d'un appareil de mesure est le quotient de l'erreur absolue (ici : 0,1) par l'étendue de mesure (ici : 100) en l'y supposant constante ((8) p. 129).

(++) formule (2), paragraphe 5.1.1.1.

- d'un défaut de centrage de son axe, décomposable en un écart radial η et un écart tangentiel ε (figure 8).

Bien que les effets de ces deux causes d'erreur ne soient pas indépendants, leur étude n'offre pas de grandes difficultés. Il apparaît que l'allure générale de la courbe de correction que nous avons obtenue peut résulter des écarts suivants (figure 8) :

$$\varepsilon = + 0{,}015 \text{ mm},$$
$$\eta = - 0{,}032 \text{ mm},$$
$$\Delta\phi = - 1{,}07 °.$$

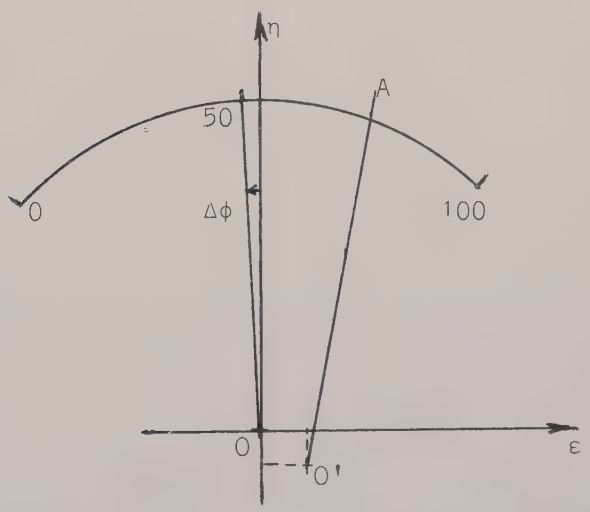


Figure 8.
O : centre du cercle porteur de l'échelle,
O': axe de rotation de l'aiguille *O'A*.

La figure 9 permet de comparer la courbe calculée à partir des valeurs indiquées ci-dessus avec la courbe expérimentale connue par l'essai. La concordance est excellente et nous paraît justifier l'hypothèse faite. Les petits écarts que présentent les deux courbes traduisent sans doute les irrégularités de la graduation ou (moins probablement) du coin gris.

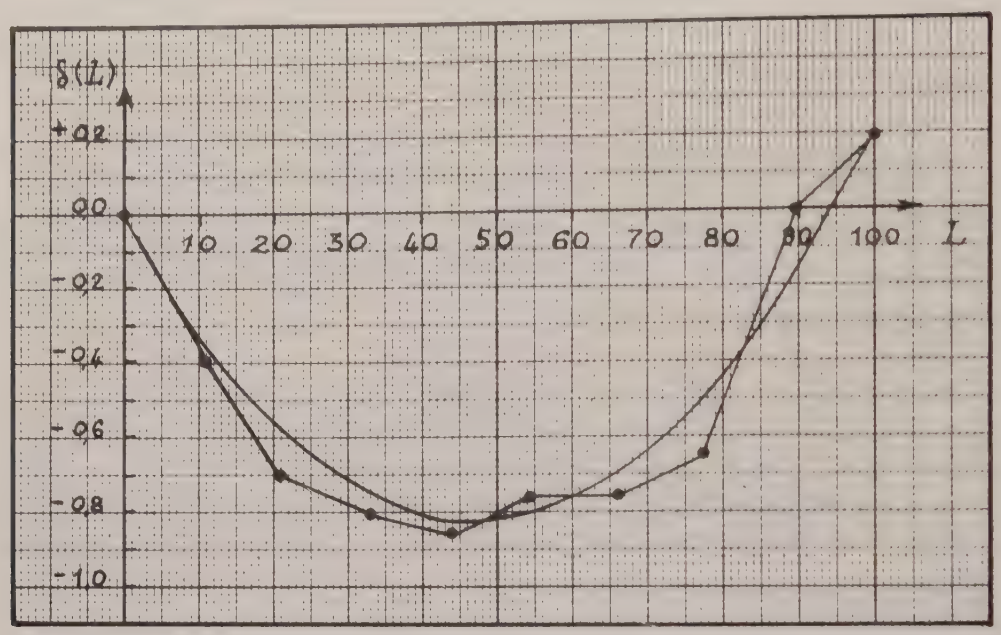


Figure 9.

——— : courbe théorique ,

—•— : courbe expérimentale (moyenne des deux essais).

C - Nous avons cherché à vérifier les résultats précédents par une mesure directe.

Dans le cas d'un arc de cercle du rayon de l'échelle (12 cm), la recherche d'un défaut de centrage aussi faible dépassait nos possibilités. Elle présentait d'ailleurs assez peu d'intérêt, car le calcul montre que, leur effet sur la distorsion étant très faible, les valeurs des écarts ε et η sont très imprécises.

Il était au contraire facile d'effectuer la mesure directe de l'angle $\Delta\phi$. Elle nous a fourni la valeur $\Delta\phi = -1° \pm 0{,}10°$, qui concorde parfaitement avec le résultat de notre calcul et confirme notre interprétation de la forme générale de la courbe de correction obtenue.

5.2. CHAPITRE DEUXIEME

ESSAI D'UN APPAREIL "GRAPHI-SPECTRAL" JOUAN

5.2.1. ETUDE SOMMAIRE DE L'APPAREIL.

5.2.1.1. Partie photométrique.

Le graphi-spectral est un spectrophotomètre à double faisceau et zéro optique couvrant le domaine u.v.-visible-i.r. proche. Son monochromateur est à prisme.

L'absorbeur de compensation est une persienne tournante constituée par des fils métalliques parallèles tendus sur un cadre. Il est situé sur le canal de référence. Un atténuateur de tarage analogue est placé sur le canal de mesure.

Un tambour, porteur d'une échelle de densités optiques (+), graduée de 0 à 1 par centièmes, est relié à l'axe de rotation du compensateur par le moyen d'une came et d'un galet. L'échelle est projetée sur un écran dépoli porteur d'un index fixe. Le schéma de principe de la partie photométrique de cet appareil est celui de la figure 1.

(+) dessinée sur un film cellulosique.

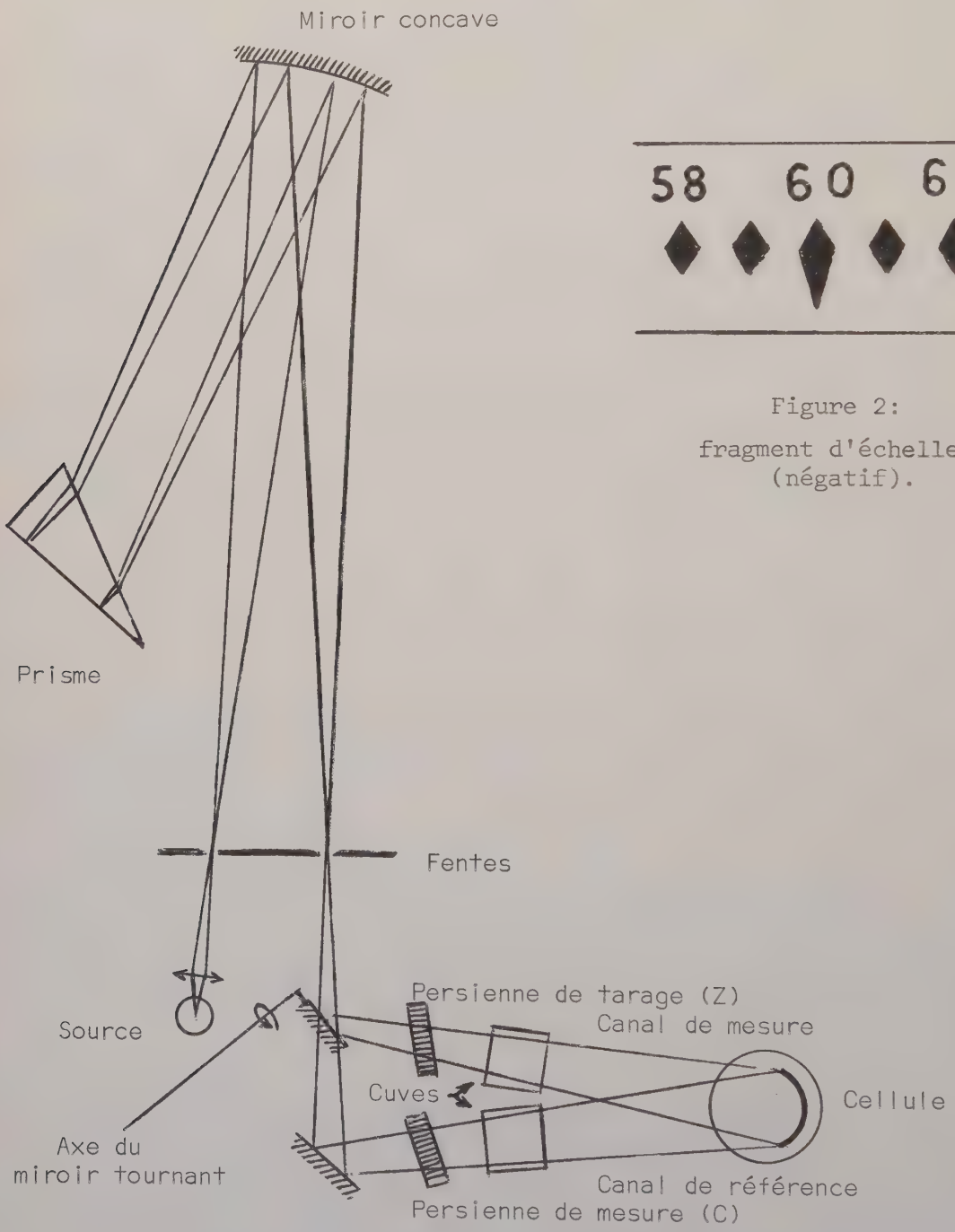


Figure 1.

Figure 2:

fragment d'échelle
(négatif).

5.2.1.2. Partie électronique.

L'alternance des faisceaux est obtenue par le jeu d'un miroir tournant qui commande également la commutation des photocourants amplifiés. Leur différence moyenne est affichée par un galvanomètre de zéro.

Les réglages de l'appareil :

- largeur des fentes pour le contrôle de l'énergie des faisceaux lumineux ,
- position de l'absorbeur de compensation pour l'égalisation des feux et des signaux qu'ils engendrent, se font de façon manuelle ou entièrement automatique. On opère manuellement pour toutes les mesures précises.

L'énergie des photocourants amplifiés est maintenue constante par deux moyens :

- le réglage de la largeur des fentes ;
- un programme de variation du gain d'un étage d'amplification, qui change de façon brutale lorsque l'index franchit certains points de l'échelle photométrique (+).

Son niveau est normalement contrôlé grâce à un oeil magique que, pour un réglage plus précis, nous avons remplacé par un oscillographe cathodique (++).

5.2.1.3. Précision des mesures.

A. Considération théorique.

L'incertitude globale de mesure d'un appareil à zéro optique

(+) Densités optiques voisines des multiples entiers de 0,10.

(++) Cette modification utilise simplement un circuit de contrôle normal de l'appareil et nous a été suggérée par son constructeur.

gradué en densités optiques est donnée par les relations (*13*) et (*13'*) du paragraphe 4.4.3.2, où toutes les incertitudes élémentaires sont en principe constantes.

L'incertitude $\Delta \mathscr{A}_1$, principalement due à l'effet JOHNSON (+), dépend du gain de l'amplificateur, noté γ, qui nous l'avons vu, varie avec l'indication I.

A l'entrée de celui-ci, chaque photocourant i engendre une tension v aux bornes d'une résistance de charge R. La tension amplifiée $\gamma\, v$ engendre à son tour, dans un circuit de résistance R_1, un courant i_1 qui est appliqué au système de comparaison.

L'opération $\mathscr{A}_1$ se décompose donc selon le schéma :

$$i \xrightarrow{\mathscr{V}} v \xrightarrow{\mathscr{W}} \gamma\, v \xrightarrow{\mathscr{X}} i_1$$

et l'on a, par application de la relation (*6*) de la section 4.4.2 :

$$(\Delta \mathscr{A}_1)^2 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial v}\right)^2 (\Delta \mathscr{V})^2 + \left(\frac{\partial i_1}{\partial (\gamma v)}\right)^2 (\Delta \mathscr{W})^2 + (\Delta \mathscr{X})^2 .$$

L'incertitude $\Delta \mathscr{V}$, exprimée en tension, est la moyenne quadratique des fluctuations de la tension v, dues à l'effet JOHNSON (95), qui s'exprime par la formule de NYQUIST (138) :

(*1*) $$(\Delta \mathscr{V})^2 = (\overline{\Delta_v})^2 = 4\, k\, T\, R\, \Delta f = 1{,}6 \cdot 10^{-20}\, R\, \Delta f ,$$

où :

Δf est la largeur de la bande de fréquence admise par l'amplificateur ,

(+) Nous supposons l'effet SCHOTTKY négligeable.

k : est la constante de BOLTZMANN,

T : est la température absolue et

R : est la résistance de charge.

De toutes les fluctuations qui prennent naissance au cours de l'opération $\mathcal{A}_1$, celle-ci, étant la seule fortement amplifiée (puisque la première), prédomine en général (62) ; nous négligerons donc les autres, $(\Delta \mathcal{V})^2$ et $(\Delta \mathcal{X})^2$.

Il vient alors, en remplaçant le coefficient $\left(\frac{\partial i_1}{\partial v}\right)^2$ par sa valeur :

$$(2) \qquad (\Delta \mathcal{A}_1)^2 = \frac{\gamma_1^2}{R_1^2} \overline{\Delta v^2}$$

Dans la relation (1), le terme d'incertitude dû à l'effet JOHNSON est donc proportionnel à $\frac{\gamma_1^2}{(\phi_0 T)^2}$.

L'ajustement du gain γ_1 en vue d'une intensité i_1 constante entraîne l'égalité :

$$(3) \qquad \gamma_1 i = \text{constante.}$$

Si le récepteur est linéaire, l'intensité i est proportionnelle au flux transmis ϕ, donc au produit $\phi_0 T$. La condition (3) s'écrit alors :

$$(4) \qquad \gamma_1 \phi_0 T = \gamma_1 \phi_0 T' T'' = \text{constante.}$$

En fait la valeur du gain dépend seulement de la densité optique affichée, c'est-à-dire de la transmission T''. S'il variait avec elle de façon continue, la relation (4) se décomposerait en :

(4') $$\phi_o \, T' = h'$$

(4") $$\gamma_1 \, T'' = h''$$

où h' et h'' sont des constantes.

Considérons maintenant l'effet des deux processus de régulation de l'intensité i_1.

1. Pour une valeur donnée de γ_1 (c'est-à-dire dans une certaine plage de l'échelle), l'énergie des flux transmis est rendue constante par le seul jeu de l'asservissement des fentes. Tous les termes d'incertitude sont alors constants (+), par suite de l'égalité :

$$\phi = \phi_o \, T = \text{constante.}$$

2. Pour un flux initial ϕ_o donné, c'est-à-dire, si nous supposons valides les relations (4') et (4"), pour une certaine transmission T', le gain varie selon l'égalité (4"), en sorte que le terme d'incertitude JOHNSON varie comme :

$$\frac{{\gamma_1}^2}{(\phi_o \, T)^2} = \frac{\gamma^2}{(\phi_o \, T')^2 \, T''^2} = \frac{h''^2}{h'^2 \, T''^4} .$$

S'il est dominant, la variation de l'incertitude d'une mesure (proportionnelle à sa racine carrée) peut se représenter par une relation de la forme :

(5) $$\log \Delta L = 2 D + b ,$$

b étant une constante.

(+) Sauf naturellement le terme SCHOTTKY, que nous supposons négligeable.

Si au contraire, le terme JOHNSON et le terme en $(\Delta \mathcal{L}_o)^2$ sont négligeables devant les autres, dont la variation est proportionnelle à :

$$\frac{1}{(\phi_o\, T)^2} = \frac{1}{(\phi_o\, T')^2\, T''^2} = \frac{1}{h'^2\, T''^2} ,$$

la relation sera de la forme :

(6) $$\log \Delta L = D + b .$$

La signification de la constante b apparaît immédiatement si l'on fait $D = 0$ dans les relations (5) et (6) :

$$b = \log \Delta L_o$$

où ΔL_o est l'incertitude de lecture du zéro de l'appareil, c'est-à-dire encore l'incertitude du tarage.

Comme les changements de valeur du gain s'effectuent à des intervalles assez étroits de l'échelle photométrique, lorsqu'elle est parcourue à une longueur d'onde déterminée, l'asservissement des fentes ne joue qu'un rôle secondaire (+).

On peut donc admettre, en première approximation, que l'appareil fonctionne selon la seconde hypothèse ($\gamma_1\, T''$ = constante). C'est d'ailleurs ce qui a été prévu par son constructeur.

Il en résulte que la précision de ses mesures doit décroître

(+) Au contraire, l'asservissement des fentes assure la plus grande part de la régulation d'énergie :

1 - pour les variations importantes de la brillance spectrale de la source rencontrées au cours d'enregistrements avec défilement des longueurs d'onde ;

2 - lorsqu'on modifie la transmission T' de l'absorbeur placé sur le faisceau de référence.

lorsqu'augmente la densité optique mesurée. Il en va bien ainsi : la précision avec laquelle se repère le zéro du galvanomètre décroît et, lorsque l'appareil est réglé à son maximum de sensibilité, elle devient insuffisante au-delà de D = 0,85 environ (+),

B - Remarques d'ordre pratique.

Pour exploiter au maximum les possibilités photométriques de l'appareil, on doit régler à sa plus grande valeur sa sensibilité (qui veut varier de façon continue).

Comme les conditions du fonctionnement manuel sont celles que nous avons décrites au paragraphe 5.0.2 A, le bruit se manifeste à l'affichage du zéro et, conformément aux résultats précédents, il augmente de façon notable avec la densité optique lue.

Par suite de son dessin très particulier (abandonné depuis par le constructeur, figure 2) l'interpolation à vue sur l'échelle photométrique est assez malaisée.

Aux faibles densités optiques (où le bruit n'est pratiquement pas sensible) elle ne peut se faire avec la précision qu'autoriserait la sensibilité de l'indication du zéro : elle atteint difficilement le millième.

Aussi, non seulement pour faciliter la lecture du zéro, mais surtout pour disposer d'un indicateur d'écart, avons-nous remplacé le galvanomètre d'origine (à aiguille et sans graduation) par un appareil à

(+) L'appareil étant pourvu des aménagements décrits plus loin (paragraphe 5.2.1.3 B), une étude statistique sommaire de la dispersion de ses mesures conduit à la relation : $\log \Delta L = 1{,}75\ D - 4{,}05$.
Cela traduit une légère participation des fentes à la régulation d'énergie à longueur d'onde fixe.

miroir plus sensible, convenablement amorti. Le spot est reçu sur une échelle dont l'étendue (20 cm) représente un centième de densité optique (c'est-à-dire une graduation de l'échelle projetée).

L'emploi de ce dispositif comme indicateur d'écart permet de supprimer les interpolations sur l'échelle photométrique. En effet, la déviation du spot sur son échelle est sensiblement proportionnelle à la fraction de graduation qui manque lorsqu'est affichée la valeur entière de l'échelle immédiatement inférieure à la densité optique qu'elle devrait normalement indiquer.

Une utilisation aussi peu orthodoxe de cet appareil est justifiée (+) et se révèle satisfaisante dans la mesure où les intensités des signaux amplifiés sont voisines de leurs valeurs optimales, pour lesquelles le comparateur fonctionne de façon linéaire (d'après la construction de l'appareil).

Dans ces conditions, la précision des lectures est pratiquement décuplée, et atteint 0,0001. Mais naturellement, ce dispositif présente des fluctuations plus sensibles que le galvanomètre à aiguille et, de ce fait la précision de la mesure proprement instrumentale est légèrement réduite. Au total son emploi est cependant très avantageux.

5.2.2. *CONDITIONS DE L'ESSAI.*

5.2.2.1. *Schéma d'essai.*

A. Discussion préliminaire.

Selon les conclusions du paragraphe 4.2.3.3, l'essai peut être

(+) Cette modification utilise simplement un circuit de contrôle normal de l'appareil et nous a été suggérée par son constructeur.

fait suivant le schéma S ou, de préférence, l'un des schémas P.

Si, puisque la chose est possible, on exclut l'emploi d'un absorbeur de base, l'essai d'un tel appareil, gradué en densités optiques (avec une échelle apparemment linéaire), peut se faire par les deux voies mentionnées au paragraphe 4.2.3.2 :

- l'application d'un schéma du type P_2 ;
- l'application d'un schéma du type P'_2, suivi d'étapes complémentaires convenables.

On peut ainsi vérifier l'échelle en des points sensiblement équidistants.

Entre ces deux solutions, nous avons choisi en nous aidant des conclusions de l'étude de la précision des différents schémas d'essai faite au chapitre 4.4.

Elles peuvent se résumer ainsi : l'incertitude sur un terme correctif $\delta(I_j)$ est fonction croissante :

- de son indice j,
- du nombre des étapes qui séparent l'absorbeur correspondant de l'absorbeur de référence.

De l'examen des figures 7 et 8 de ce chapitre, il résulte que le terme correctif de la lecture la plus proche du milieu de l'intervalle couvert par l'essai est plus précis dans le cas d'un schéma du type P'_2 que dans celui d'un schéma du type P_2.

Cela n'a rien d'étonnant, car dans le schéma P_2 l'absorbeur correspondant se trouve au milieu de la série des absorbeurs construits alors que dans le schéma P_2, il en est l'avant-dernier.

Cette lecture sera voisine de 0,40 si l'essai couvre le domaine des mesures utiles de l'appareil, qui s'étend de $D = 0$ à $D = 0,80$ environ. Elle est donc située dans le domaine où, selon les résultats classiques rappelés au paragraphe 4.4.3.3, les lectures sont théoriquement les plus précises, en valeur relative.

Ces résultats découlent des expressions classiques des incertitudes de mesure, citées à cet endroit. La parenté que nous avons relevée entre ces expressions et les nôtres nous permet de toujours regarder comme optimale la plage de l'échelle voisine de 0,40.

La recherche d'un maximum de précision dans cette région nous ayant donc paru souhaitable, nous avons adopté la seconde solution qui, au surplus, est d'une application plus facile, ainsi qu'on l'a vu au paragraphe 4.2.2.3 B.

A la lumière de l'étude théorique de la précision faite au paragraphe 5.2.1.3 B, on peut d'ailleurs remarquer que la plupart des lectures que supprime le schéma P_2' (et qui sont responsables de la moindre précision du schéma P_2) sont supérieures à $D = 0,40$, et donc moins précises que celles qu'il conserve.

Dans le cas présent, le choix du schéma P_2' a donc l'avantage d'accroître la précision du barême de correction dans la première moitié de l'échelle photométrique, c'est-à-dire :

- aux faibles densités optiques, où les mesures sont les plus précises, en valeur absolue,
- dans la zone voisine de 0,40, où elles sont les plus précises en valeur relative.

On ne saurait cependant en faire une règle générale ; des conditions différentes de précision, détendue d'échelle ou de nombre d'étapes

de l'essai pourraient sans doute être en faveur du schéma P_2, qui, de toute façon, bien qu'un peu moins précis, demeure utilisable.

B. Plan d'essai.

1 - Une suite de quatre étapes normales, selon le schéma P_2', conduit à des points de l'échelle d'abcisses voisines de la progression géométrique :

$$D_o \simeq 0{,}10 \; ; \qquad 2\,D_o \; ; \qquad 4\,D_o \; ; \qquad 8\,D_o .$$

2 - Quatre étapes complémentaires permettent d'atteindre des points d'abcisses voisines de :

$$3\,D_o \; ; \qquad 5\,D_o \; ; \qquad 6\,D_o \; ; \qquad 7\,D_o .$$

3 - Des étapes supplémentaires conduisent à des points de l'échelle voisins de ceux déjà vérifiés et à quelques points intermédiaires. Ces étapes ont été réalisées à titre de recoupement, surtout pour la zone optimale de mesure , comprise entre $D = 0{,}20$ et $D = 0{,}60$.

Les figures 5 a, b, c donnent une représentation qualitative de ce plan d'essai.

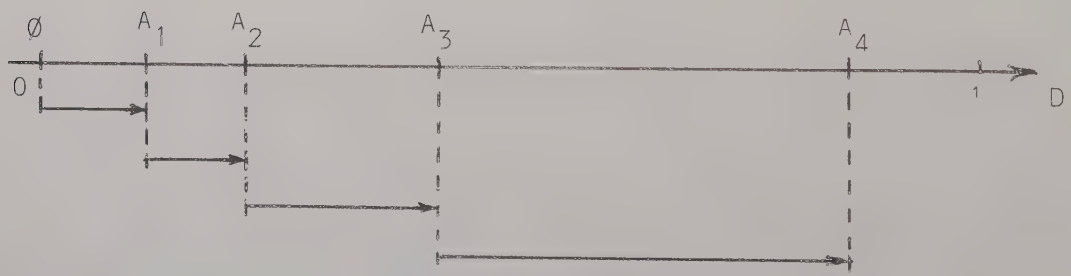


Figure 5 a. - Intervalles des étapes normales du schéma P_2' .

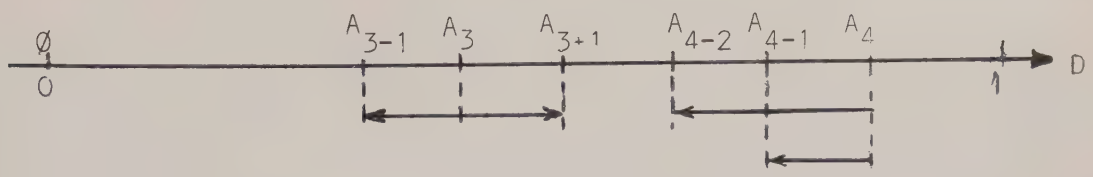


Figure 5 b. - Intervalles des étapes complémentaires.

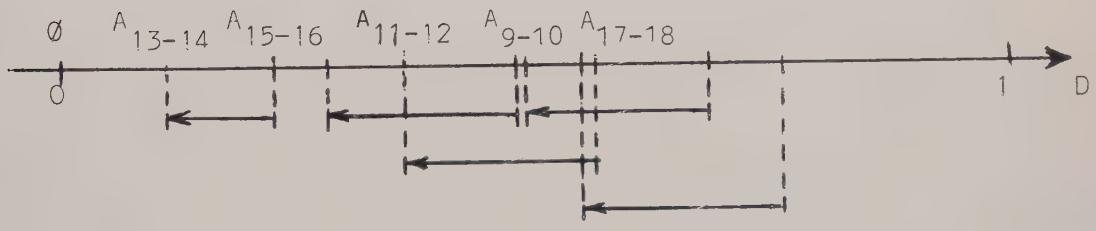


Figure 5 c. - Intervalles des étapes complémentaires de vérification.

5.2.2.2. *Choix des absorbeurs.*

Cet essai a été motivé par la constatation d'écarts irréguliers à la loi de BEER que présentaient des solutions d'acide sulfosalicylique étudiées avec cet appareil. Les effets de fente (78) et de fluorescence étaient négligeables à la longueur d'onde considérée (299 mμ), où se situe un point isosbestique de l'acide sulfosalicylique.

Comme ce point est très voisin d'un maximum d'absorption de ces solutions, qui, au demeurant, sont d'une bonne stabilité, il nous a paru assez naturel d'effectuer l'essai à l'aide de solutions analogues (+).

(+) Signalons que par la suite, la correction des lectures à l'aide du barême de correction de linéarité a fait disparaître tous les écarts à la loi de BEER dans le domaine de concentrations étudié.

Ce choix présentait l'avantage de permettre le contrôle de la linéarité de l'échelle photométrique à la longueur d'onde même où elle était soupçonnée défectueuse, et dans des conditions strictement identiques.

Les solutions que nous avons utilisées ont donc la même composition qualitative que celles dont nous faisions l'étude : acide sulfosalicylique dissous dans une solution aqueuse de chlorure de potassium 0,1 M.

Dans ces conditions le coefficient d'absorption molaire ε_{299} de l'acide sulfosalicylique est voisin de $3 \cdot 10^3$.

Les solutions ayant sous 1 cm des densités optiques voisines des multiples de 0,10 ont donc des concentrations multiples de $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ M.

Pour abréger l'essai, nous en avons préparé un certain nombre (sans aucun souci de précision, mais avec une rigoureuse propreté), par dilutions d'une solution-mère $3 \cdot 10^{-4}$ M avec la solution de chlorure de potassium 0,1 M.

5.2.3. COMPTE-RENDU D'ESSAI.

5.2.3.1. Mesures effectuées.

Nous indiquons ci-après le schéma détaillé de chacune des étapes accomplies. La présentation des schémas est celle de l'exposé théorique du chapitre 4.2, mais les densités optiques ont été seules considérées, et leurs valeurs lues remplacent les symboles D^i_j .

Pour chaque mesure de l'essai nous avons retenu 6 lectures. Ne figurent dans les tableaux suivants que leurs valeurs moyennes et leurs

étendues (écarts entre les mesures extrêmes). Ces étendues sont assez petites pour que, dans la série des étapes inductives, les ajustements aient dû être faits à mieux que 0,0005 près (pour les moyennes, selon les conclusions du test de LORD décrit au paragraphe 4.4.1.4).

A - Etapes du schéma P_2' .

Ces étapes d'espacements croissants ont permis la construction des premiers absorbeurs de l'essai, dont la mesure a fourni les valeurs suivantes (tableau I) :

Absorbeurs	Lectures (moyennes)	Etendues	
A_1	$0,110_0$	0,0000	0,0000
A_2	$0,221_6$	0,0002	0,0006
A_3	$0,430_1$	0,0006	0,0010
A_4	$0,858_5$	-	0,0018

Tableau I.

Le schéma détaillé des mesures de ces étapes est le suivant :

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c	3 a	3 b	3 c	4 a	4 b
Abs. sur M	$\emptyset$	A_1	A_1	A_2§	A_2	A_2	A_3§	A_3	A_3	A_4§	A_4
Abs. sur R	$\emptyset$	$\emptyset$	A_1'§	A_1'	$\emptyset$	A_2'§	A_2'	$\emptyset$	A_3'§	A_3'	$\emptyset$
D. O. lues	0	$0,110_0$	0§	$0,110_0$§	$0,221_6$	0§	$0,221_5$§	$0,430_1$	0§	$0,430_0$§	$0,858_5$
D. eff. sur M	0	D_0		$2\,D_0$			$4\,D_0$			$8\,D_0$	

Tableau II.

A la suite de cette première série d'étapes ont été calculés les termes correctifs des lectures figurant au tableau I (en supposant exacte la lecture $0{,}858_5$).

B - Etapes complémentaires.

Conformément aux remarques du paragraphe 4.2.2.3 b, les absorbeurs construits dans ces étapes sont équivalents à des associations d'absorbeurs voisins de A_1, A_2, A_3, A_4. Pour les en distinguer, nous les désignerons par les mêmes symboles étoilés.

Pour désigner les absorbeurs ainsi construits, nous mentionnerons en indice l'association équivalente. Par exemple :

$$A^{\dagger}_{3-1} = A^{\dagger}_{3} - A^{\dagger}_{1}$$

Au cours de ces étapes ont été construits quatre absorbeurs dont la mesure a fourni les lectures moyennes suivantes (tableau III) :

Absorbeurs	Lectures (moyennes)	Etendues
$A^{\dagger}_{3-1}$	$0{,}327_1$	0,0002
$A^{\dagger}_{3+1}$	$0{,}536_4$	0,0012
$A^{\dagger}_{4-2}$	$0{,}655_0$	0,0010
$A^{\dagger}_{4-1}$	$0{,}755_1$	0,0028

Tableau III.

Ainsi l'échelle a-t-elle été vérifiée en des points distants d'environ 0,11 unité de densité optique.

Les schémas détaillés des mesures de ces étapes sont donnés dans le tableau IV. Pour ne pas surcharger celui-ci, nous groupons à part les étendues des lectures qui ne figurent pas au tableau III :

Lectures (moyennes)	Etendues
$0{,}430_0$	0,0010
$0{,}110_0$	0,0000 0,0000 0,0000
$0{,}217_5$	0,0002
$0{,}858_7$	0,0030
$0{,}863_5$	0,0032

Tableau III bis.

Absorbeurs construits	$A^{\dagger}_{3-1}$				$A^{\dagger}_{3+1}$	
Rang dans l'étape	p	a	b	c	a	b
Absorbeurs sur M	$A^{\dagger}_{3}$ §	$A^{\dagger}_{3}$	$A^{\dagger}_{3-1}$§	$A^{\dagger}_{3-1}$	$A^{\dagger}_{3+1}$§	$A^{\dagger}_{3+1}$
Absorbeurs sur R	$\emptyset$	$A^{\dagger'}_{3-1}$§	$A^{\dagger'}_{3-1}$	$\emptyset$	A'_3	$\emptyset$
D. O. lues	$0{,}430_0$§	$0{,}110_0$§	0,000§	$0{,}327_1$	$0{,}110_0$	$0{,}536_4$
D. O. eff. sur M (approximative)	4 D_0			3 D_0	4 D_0	5 D_0

Absorbeurs construits	$A^{\dagger}_{4-2}$				$A^{\dagger}_{4-1}$			
Rang dans l'étape	p	a	b	c	p	a	b	c
Absorbeurs sur M	$A^{\dagger}_{4}\S$	$A^{\dagger}_{4}$	$A^{\dagger}_{4-2}\S$	$A^{\dagger}_{4-2}$	$A^{\dagger}_{4}\S$	$A^{\dagger}_{4}$	$A^{\dagger}_{4-1}\S$	$A^{\dagger}_{4-1}$
Absorbeurs sur R	$\emptyset$	$A^{\dagger'}_{4-2}\S$	$A^{\dagger'}_{4-2}$	$\emptyset$	$\emptyset$	$A^{\dagger'}_{4-1}\S$	$A^{\dagger'}_{4-1}$	$\emptyset$
D. O. lues	$0{,}863_5\S$	$0{,}217_5\S$	$0{,}000\S$	$0{,}655_0$	$0{,}858_7\S$	$0{,}110_0\S$	$0{,}000\S$	$0{,}755_1$
D. eff. sur M (approximative)	8 D_o		6 D_o		8 D_o		7 D_o	

Tableau IV (suite).

On reconnaît dans le tableau précédent des modes de composition donnés au paragraphe 4.2.2.3: le mode E_1 *bis* pour la construction de l'absorbeur $A^{\dagger}_{3-1}$ et le mode E_2 avec mesure préliminaire pour celle des absorbeurs $A^{\dagger}_{3-1}$, $A^{\dagger}_{4-2}$, $A^{\dagger}_{4-1}$.

A la suite de cette deuxième série d'étapes, et à l'aide des termes correctifs précédemment obtenus, nous avons calculé ceux des lectures figurant au tableau IV.

L'ensemble des termes correctifs (tableau VII) relatifs à tous les absorbeurs construits jusqu'ici a permis d'établir une première courbe de correction (fig. 6), que les résultats des étapes suivantes ont vérifiée et améliorée.

C - Etapes complémentaires de vérification.

Les absorbeurs associés dans ces étapes (ou plutôt leurs équivalents)ne sont pas tous aussi voisins des absorbeurs A_1, A_2, A_3, A_4 que ceux que nous avions associés dans les étapes précédentes $A^{\dagger}_1$, $A^{\dagger}_2$, $A^{\dagger}_3$, $A^{\dagger}_4$.

Les termes correctifs des mesures de certains d'entre eux ont été évalués par interpolation sur la courbe de correction de la figure 6.

Les indices dont ces absorbeurs sont munis (9, 10,...) n'ont d'autre raison d'être que de les distinguer les uns des autres et des précédents. Ils représentent simplement l'ordre chronologique (absolument quelconque) de leur mise en jeu.

Au cours de ces étapes, nous avons construit cinq absorbeurs. Leurs densités optiques lues sont rassemblées dans la partie droite du tableau V. En regard, dans la partie gauche, se trouvent les densités optiques lues des absorbeurs entrant dans les associations effectuées.

Absorbeurs associés	Lectures (moyennes)	Etendues	Absorbeurs construits	Lectures (moyennes)	Etendues
A_9	$0,693_5$	0,0018	A_{9-10}	$0,481_0$	0,0008
A_{10}	$0,217_5$	0,0003			
A_{11}	$0,562_5$	0,0009	A_{11-12}	$0,358_5$	0,0004
A_{12}	$0,215_0$	0,0004			
A_{13}	$0,218_7$	0,0003	A_{13-14}	$0,107_5$	0,0001
A_{14}	$0,110_0$	0,0000			
A_{15}	$0,480_0$	0,0003	A_{15-16}	$0,278_7$	0,0005
A_{16}	$0,216_3$	0,0003			
A_{17}	$0,763_0$	0,0030	A_{17-18}	$0,548_2$	0,0016
A_{18}	$0,217_5$	0,0002			

Tableau V.

Pour la réalisation de toutes ces étapes, nous avons adopté le même mode E_2 (avec mesure préliminaire). D'autres associations étaient évidemment possibles, et d'autres schémas utilisables. S'en tenir à un seul mode apporte simplement la plus grande sûreté d'exécution d'un travail "en série".

Nous indiquons dans le tableau VI (page 281), l'ensemble des mesures effectuées.

En utilisant les valeurs corrigées des moyennes des lectures faites au cours de ces étapes, nous avons pu :

1 - vérifier que ces valeurs sont additives à mieux que 0,001 près (pour les moyennes) ;

2 - améliorer le tracé de la courbe de correction de façon à rendre ces moyennes corrigées additives à mieux que $0{,}000_5$ près.

D. Etalonnage complémentaire.

L'étalonnage complémentaire, effectué avec notre étalon $T = 0{,}50$ (voir sixième partie) a donné pour des séries de 6 mesures, les lectures moyennes suivantes :

- volet en position haute : $D = 0{,}304_9$ (étendue : 0,0005),
- volet en position basse : $D = 0{,}304_7$ (étendue : 0,0004).

Le test de LORD (paragraphe 4.4.1.4 et appendice II) montre que la différence de ces deux valeurs n'est pas significative. On peut donc adopter pour résultat de la mesure de l'étalon la moyenne des deux séries de lectures :

$$D = 0{,}304_8 .$$

Absorbeurs construits	A_{9-10}				A_{11-12}			
Rang dans l'étape	*p*	a	b	c	*p*	a	b	c
Absorbeurs sur *M*	A_9	A_9	A_{9-10}§	A_{9-10}	A_{11}	A_{11}	A_{11-12}§	A_{11-12}
Absorbeurs sur *R*	∅	A'_{9-10}§	A'_{9-10}	∅	∅	A'_{11-12}§	A'_{11-12}	∅
D. O. lues	$0,693_5$	$0,217_5$§	0,000§	$0,481_0$	$0,562_5$	$0,215_0$§	0,000§	$0,358_5$

Absorbeurs construits	A_{13-14}				A_{15-16}			
Rang dans l'étape	*p*	a	b	c	*p*	a	b	c
Absorbeurs sur *M*	A_{13}	A_{13}	A_{13-14}§	A_{13-14}	A_{15}	A_{15}	A_{15-16}§	A_{15-16}
Absorbeurs sur *R*	∅	A'_{13-14}§	A'_{13-14}	∅	∅	A'_{15-16}§	A'_{15-16}	∅
D. O. lues	$0,218_7$	$0,110_0$§	0,000§	$0,107_5$	$0,480_0$	$0,216_3$§	0,000§	$0,278_7$

Absorbeurs construits	A_{17-18}			
Rang dans l'étape	*p*	a	b	c
Absorbeurs sur *M*	A_{17}	A_{17}	A_{17-18}§	A_{17-18}
Absorbeurs sur *R*	∅	A'_{17-18}§	A'_{17-18}	∅
D. O. lues	$0,763_0$	$0,217_5$§	0,000§	$0,548_2$

Tableau VI.

5.2.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité.

Selon les conclusions de la section 4.4.4, l'absorbeur de plus forte densité optique, A_4, a été pris pour absorbeur de référence. La lecture correspondante a donc été supposée exacte.

A - Termes correctifs déterminés grâce aux étapes inductives.

Ces termes se calculent par application de la relation (*5'*) du paragraphe 4.3.2.1 A, avec :

$$r_j = 2^{j-1} ,$$

et, puisque $k = 4$:

$$r_k = 8 .$$

Il vient ainsi :

$$\delta_1^4 = \frac{1}{8} \cdot 0{,}858_5 - 0{,}110_0 = -\ 0{,}002_7$$

$$\delta_2^4 = \frac{2}{8} \cdot 0{,}858_5 - 0{,}221_6 = -\ 0{,}007_0$$

$$\delta_3^4 = \frac{4}{8} \cdot 0{,}858_5 - 0{,}430_1 = -\ 0{,}000_9$$

$$\delta_4^4 = 0{,}000_0$$

B - Termes correctifs déterminés grâce aux étapes complémentaires.

Ces termes se calculent à l'aide des formules (*3*) et (*4*) de la section 4.3.3, en admettant qu'un terme correctif ne varie pas sensiblement dans un voisinage étroit de la valeur lue qui lui correspond exactement.

On corrige donc les densités optiques lues pour les absorbeurs $A_1^\dagger$, $A_2^\dagger$, $A_3^\dagger$, $A_4^\dagger$ en leur ajoutant les termes relatifs, respectivement, aux absorbeurs A_1, A_2, A_3, A_4 .

Il vient donc :

$$\delta^4_{3-1} = (0{,}430_0 - 0{,}000_9) - (0{,}110_0 - 0{,}002_7) - 0{,}327_1 = - 0{,}005_3,$$

$$\delta^4_{3+1} = (0{,}430_1 - 0{,}000_9) + (0{,}110_0 - 0{,}002_7) - 0{,}536_4 = - 0{,}000_1,$$

$$\delta^4_{4-2} = (0{,}863_5 + 0{,}000_0) - (0{,}217_5 - 0{,}007_0) - 0{,}655_0 = - 0{,}002_0,$$

$$\delta^4_{4-1} = (0{,}858_7 + 0{,}000_0) - (0{,}110_0 - 0{,}002_7) - 0{,}755_1 = - 0{,}003_7.$$

Nous rassemblons dans le tableau VII les lectures et les termes correctifs correspondants.

Lectures	Termes correctifs
$0{,}000_0$	$0{,}000_0$
$0{,}110_0$	$- 0{,}002_7$
$0{,}221_6$	$- 0{,}007_0$
$0{,}327_1$	$- 0{,}005_3$
$0{,}430_1$	$- 0{,}000_9$
$0{,}536_4$	$- 0{,}000_1$
$0{,}655_0$	$- 0{,}002_0$
$0{,}755_1$	$- 0{,}003_7$
$0{,}858_5$	$- 0{,}000_0$

Tableau VII.

Ces couples de valeurs permettent un premier tracé de la courbe de correction (figure 6) par segments rectilignes.

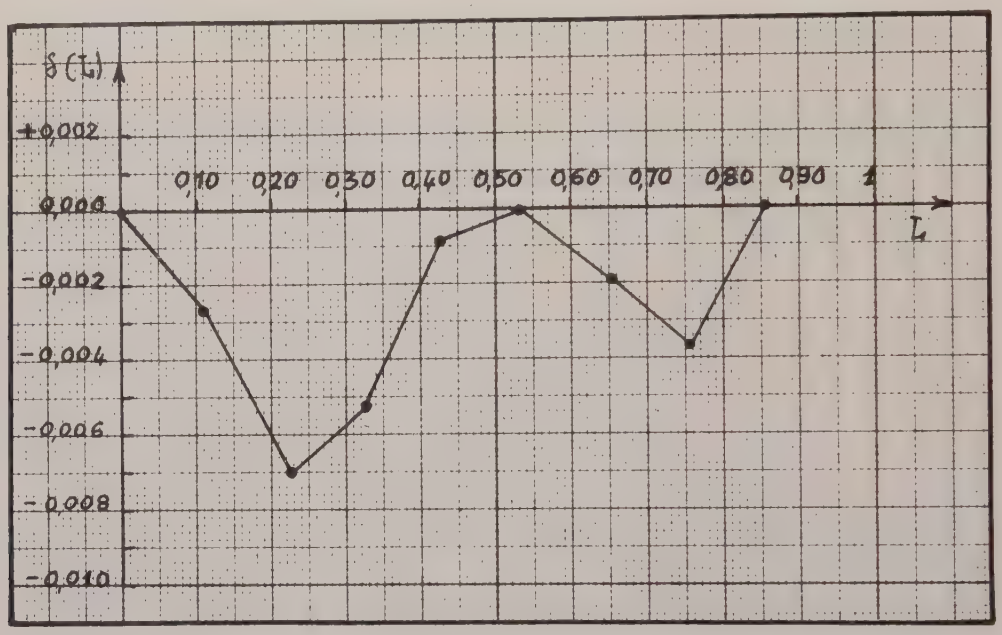


Figure 6.

C - Termes correctifs calculés à partir des mesures de étapes complémentaires de vérification.

On lit sur la courbe de correction tracée (figure 6), les termes correctifs des lectures faites au cours de ces étapes. Cela revient à les calculer par interpolation linéaire entre les points du tableau VII. Ces termes figurent dans la colonne 3 du tableau VIII, à côté des valeurs (moyennes) lues, qui constituent sa colonne 2.

Dans la colonne 4 du même tableau figurent :

- pour les absorbeurs associés, les valeurs corrigées de leurs densités optiques (obtenues par addition des nombres des colonnes 2 et 3.
- pour les associations faites, les valeurs calculées par combinaison des valeurs corrigées précédentes.

(1) Absorbeurs	(2) Lectures (moyennes)	(3) Termes correctifs de la courbe fig.6	(4) Lectures corrigées et calculées	(5) Termes calculés	(6) Ecarts des termes (5) et (3)
A_9	$0,693_5$	$- 0,002_6$	$0,690_9$		
A_{10}	$0,217_5$	$- 0,006_9$	$0,210_6$		
A_{9-10}	$0,481_0$	$- 0,000_5$	$0,480_3$	$- 0,000_7$	$0,000_2$
A_{11}	$0,562_5$	$- 0,000_5$	$0,562_0$		
A_{12}	$0,215_0$	$- 0,006_8$	$0,208_2$		
A_{11-12}	$0,358_5$	$- 0,003_9$	$0,353_8$	$- 0,004_7$	$0,000_8$
A_{13}	$0,218_7$	$- 0,006_9$	$0,211_8$		
A_{14}	$0,110_0$	$- 0,002_7$	$0,107_3$		
A_{13-14}	$0,107_5$	$- 0,002_6$	$0,104_5$	$- 0,003_0$	$0,000_4$
A_{15}	$0,480_0$	$- 0,000_5$	$0,479_5$		
A_{16}	$0,216_3$	$- 0,006_8$	$0,209_5$		
A_{15-16}	$0,277_0$	$- 0,006_1$	$0,270_0$	$- 0,007_0$	$0,000_9$
A_{17}	$0,762_5$	$- 0,003_4$	$0,759_1$		
A_{18}	$0,217_5$	$- 0,006_9$	$0,210_6$		
A_{17-18}	$0,548_3$	$- 0,000_3$	$0,548_5$	$+ 0,000_2$	$0,000_5$

Tableau VIII.

Les différences entre ces dernières valeurs et les lectures correspondantes sont les termes correctifs calculés (colonne 5).

La comparaison entre les termes homologues (soulignés) des colonnes 3 et 5 s'avère satisfaisante ; les valeurs absolues de leurs écarts, portées dans la colonne 6, restent inférieures à 0,001. Eu égard à la simplicité des interpolations faites, on peut considérer cet accord comme excellent.

D - Amélioration du tracé de la courbe de correction.

La disposition des points fournis par les étapes précédentes dans le voisinage de la courbe de correction (figure 6) suggère d'en améliorer le tracé par des retouches faites "au jugé" (+) (figure 7).

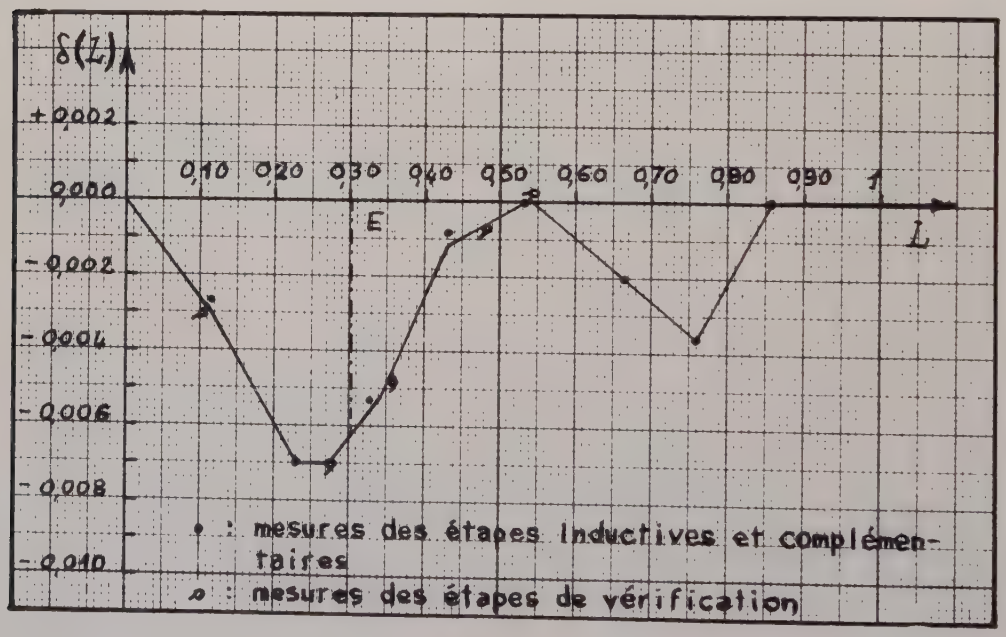


Figure 7.

(+) Etant donné qu'on ne peut faire aucune hypothèse sur la forme de la courbe de correction (excepté celle d'une certaine lisséité), le nombre des points disponibles est beaucoup trop réduit pour qu'il soit permis d'envisager un lissage mathématique. Celui-ci poserait d'ailleurs un problème délicat, puisque les coordonnées des différents points de la courbe ne sont pas indépendantes les unes des autres.

La portée de l'affinement ainsi obtenu se traduit par une réduction des écarts entre les termes tirés de la nouvelle courbe et leurs valeurs calculées comme précédemment (tableau IX).

Lectures	Termes correctifs lus	Termes correctifs calculés	Ecarts
$0,481_0$	$- 0,000_6$	$- 0,000_7$	$0,000_1$
$0,358_5$	$- 0,004_4$	$- 0,004_5$	$0,000_1$
$0,107_5$	$- 0,002_8$	$- 0,002_9$	$0,000_1$
$0,277_0$	$- 0,007_0$	$- 0,007_0$	$0,000_0$
$0,548_3$	$0,000_0$	$+ 0,000_2$	$0,000_2$

Tableau IX.

Les écarts figurant au tableau IX sont très minimes. Ceux qui séparent de la courbe retouchée les points obtenus grâce aux étapes inductives et complémentaires (paragraphe A et B) ne dépassent pas $0,000_3$, ainsi que le révèle l'examen de la figure 7.

5.2.3.3. Calcul du barême de correction complète.

De la lecture $D_E^i = 0,304_8$ fournie par l'étalon $T = 0,5$ (de densité optique $D_E'' = 0,30103$), nous tirons la valeur de sa densité optique corrigée par le barême correctif de linéarité :

$$D_E = D_E^i + \delta^4(D_E^i).$$

Le terme $\delta^4(D_E^i)$, déterminé par interpolation linéaire sur la

courbe de la figure 7, a pour valeur : - 0,0063.

Ainsi :

$$D_E = 0{,}298_5 \cdot$$

La relation (6) du paragraphe 4.3.2.1, utilisable pour le calcul de la correction complète, présente ici l'inconvénient de ne pouvoir être appliquée directement aux lectures des étapes complémentaires dont on ne connaît pas les puissances r_j.

Il est plus commode d'utiliser la relation générale (paragraphe 4.3.2.1 B) :

$$\delta''(D^i) = \left(\frac{D''_E}{D_E} - 1\right) D^i + \frac{D''_E}{D_E} \delta^k(D^i) ,$$

qui s'écrit ici :

$$\delta''(D^i) = 0{,}008476 \; D^i + 1{,}008476 \; \delta^4(D^i).$$

La figure 8 représente la courbe de correction complète ainsi calculée à partir des coordonnées de la courbe de la figure 7.

5.2.4. COMMENTAIRES.

A - La variation très sensible de la précision de ses mesures avec la densité optique rend difficile le rangement de cet appareil dans une classe de précision déterminée.

Cependant, si l'on prend comme incertitude moyenne celle de l'optimum de lecture (D = 0,43) l'erreur absolue d'une mesure n'a que peu de chances de dépasser 0,0005. Cela découle directement du résultat rapporté

au paragraphe 5.2.1.3 A, dans la note au bas de la page 268. Avec les aménagements que nous lui avons apportés, et selon la convention précédente, le Graphi-Spectral JOUAN appartient donc à la classe ± 0,05 p. cent.

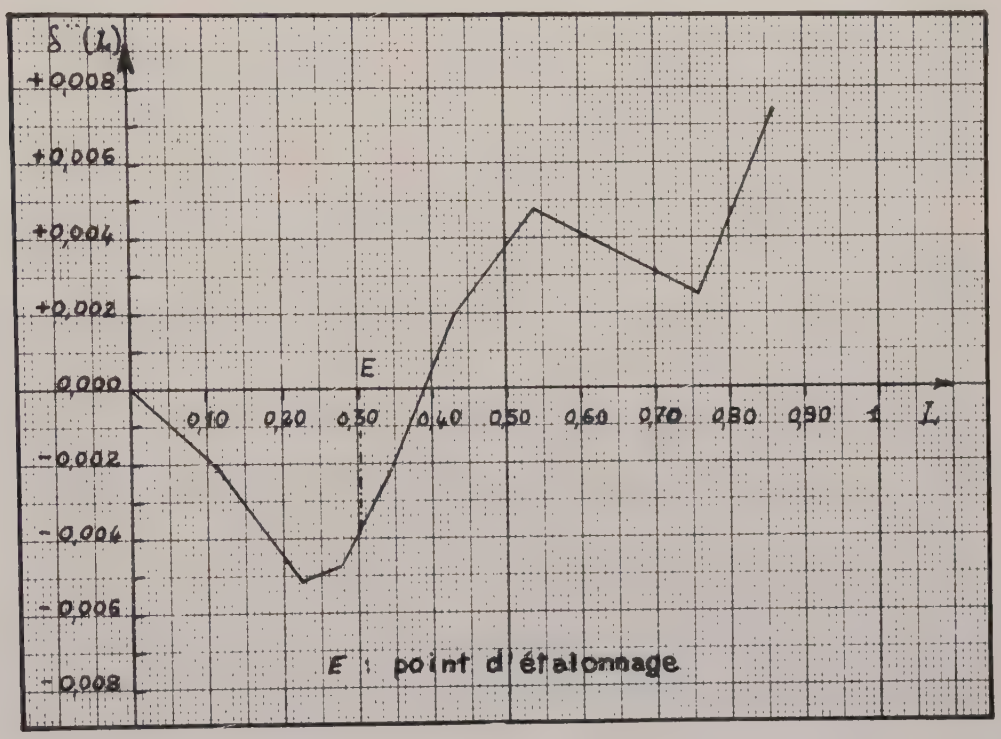


Figure 8.

Dans ces conditions, la distorsion que traduit la courbe de la figure 6 est assez importante, puisqu'elle atteint 0,007 de densité optique, soit 14 fois l'incertitude précédente. Si l'on s'en tient aux performances annoncées par le constructeur (reproductibilité des mesures à 0,001 près), le défaut de linéarité reste encore notable.

B - Etant donné le soin mis à leur réalisation, il était difficile d'attribuer une telle irrégularité à la persienne mobile du compensateur ou à la came qui transmet ses rotations à l'échelle.

Sa cause nous est donc restée inconnue jusqu'au jour où fut ouvert, à la suite d'une panne, le compartiment de l'appareil contenant l'échelle projetée (d'accès difficile). Le film cellulosique sur laquelle elle était photographiée, étant légèrement gondolé, n'épousait pas exactement le contour du tambour qui lui servait de support et autour duquel elle était collée par un bord. Ainsi tous les points de l'échelle se trouvaient à une distance supérieure (ou au moins égale) au rayon du tambour (+).

C - Cette anomalie de disposition permet d'expliquer la présence de distorsions, et de calculer très grossièrement leur ordre de grandeur. On peut montrer que, si l'absorbeur de référence a une forte densité optique (cas du barême du paragraphe 5.2.3.2.), les erreurs relatives $\frac{-\delta(D)}{D}$ peuvent résulter de variations de même importance de la distance de l'axe du tambour aux différents points de l'échelle. Ici ces inégalités de distances atteignent 3 p. cent, soit, puisque le tambour a environ 6,7 cm de rayon, une dénivellation maximale de 2 millimètres.

De plus, on montre alors que, si cette distance n'est jamais inférieure au rayon du tambour, les termes de correction positifs (s'il s'en trouve) ne peuvent être que très faibles. Cela explique les ordonnées toutes négatives de la courbe de correction de linéarité (figure 6).

(+) Il semble que l'origine de cette déformation ait résidé dans un collage défectueux.

5.3. CHAPITRE TROISIEME

ESSAI D'UN APPAREIL OPTICA CF_4R

5.3.1. ETUDE SOMMAIRE DE L'APPAREIL.

5.3.1.1. Principe de fonctionnement.

Le spectrophotomètre OPTICA CF_4R est un appareil à double faisceau et zéro électrique. Il n'est donc pas possible d'y reconnaître un système photométrique distinct de ses organes électroniques.

Son monochromateur à réseau couvre un domaine allant de 1850 à 7000 Å. Le faisceau qui émerge de sa fente de sortie est divisé dans l'espace par un jeu de miroirs fixes. Les faisceaux de mesure et de référence sont reçus chacun par un photomultiplicateur différent (figure 1).

Aucune modulation des faisceaux n'étant effectuée, les photocourants i_M, i_R sont continus. Chacun d'eux, appliqué aux bornes d'une résistance de charge, modifie la polarisation de l'une des grilles d'une double triode, montée en double "cathode follower".

L'égalité des signaux appliqués à ce dispositif devant entraîner celle de ses signaux de sortie i'_M, i'_R, les deux grilles ont, à l'équilibre, la même polarisation.

Le circuit de polarisation de la grille du canal de référence est fixe. Celui de la grille du canal de mesure est réglable.

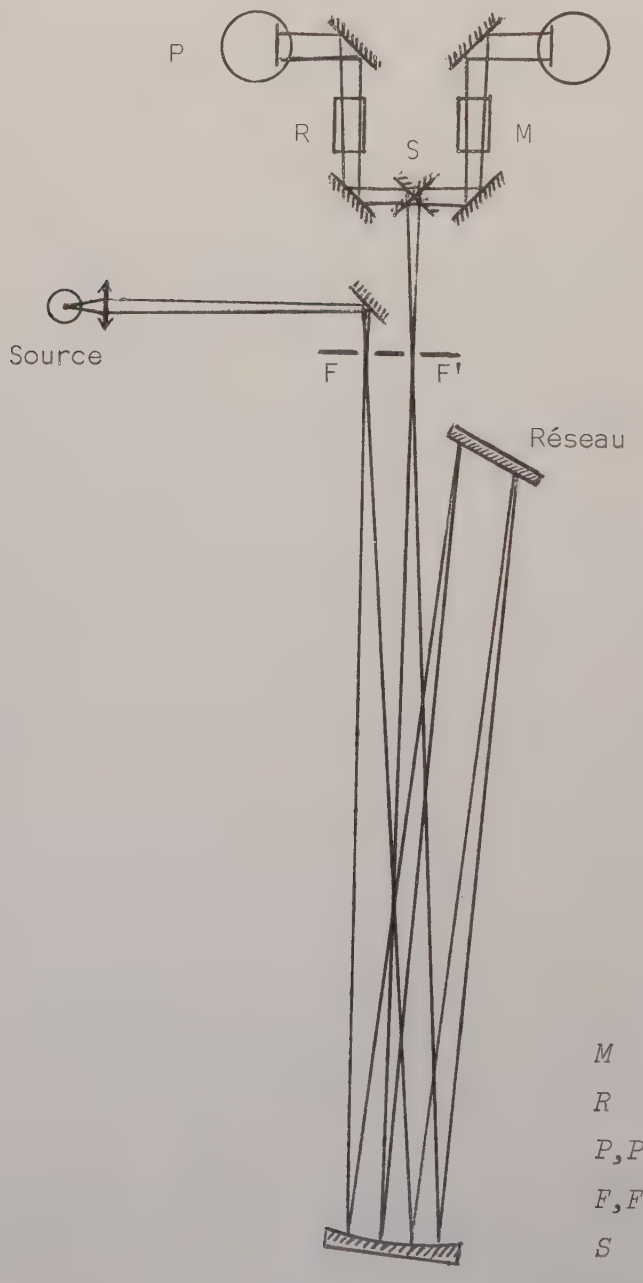


Figure 1.

M : faisceau de mesure,
R : faisceau de référence,
P,P': photomultiplicateurs,
F,F': fentes,
S : séparateur des faisceaux.

Les points de fonctionnement des deux triodes sont donc fixés par l'intensité du photocourant de référence. Etant donnée l'exacte linéarité des caractéristiques en charge dans ce type de montage, il n'est pas gênant que ces points se déplacent un peu sur ces courbes, lorsque l'énergie du faisceau de référence varie.

Il n'y a donc pas d'asservissement des fentes. Un indicateur de niveau permet de contrôler que leur réglage manuel maintient l'énergie des signaux de sortie au voisinage de son niveau optimal.

Le dispositif de mesure comprend, dans le circuit de polarisation de la grille de mesure, un potentiomètre asservi qui permet de compenser, par des variations de la tension appliquée à une extrémité de la résistance de charge, les variations de la différence de potentiel que le photocourant engendre à ses bornes (figure 2).

Les signaux de mesure i'_M et de référence i'_R sont opposés, et leur différence, modulée par un inverseur vibrant ("chopper"), est amplifiée en un courant alternatif, dont la phase dépend du signe du déséquilibre et commande le servomoteur qui déplace à la fois le contact du potentiomètre de mesure et l'index d'affichage.

Par ce moyen, les signaux sont égalisés et, par suite de la constance de la pente du montage adopté, l'indication ne dépend que du rapport des photocourants.

Sur le modèle que nous avons étudié, le potentiomètre est linéaire. L'échelle, linéaire en transmission, est graduée par centièmes et s'étend sur 18 cm. L'index étant assez fin et d'une bonne stabilité si les fentes sont suffisamment ouvertes, on peut estimer le dixième de graduation.

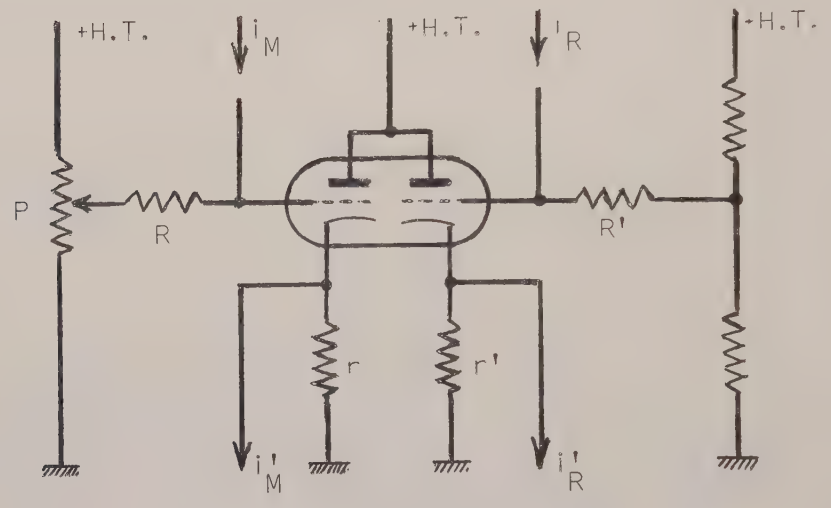


Figure 2 - Schéma simplifié du dispositif de zéro.
R, R' : résistances de charge (300 MΩ) ;
P : potentiomètre de mesure ;
r, r' : résistances de charge cathodique (2 kΩ).

5.3.1.2. Précision des mesures.

L'origine principale du bruit JOHNSON dans cet appareil est constituée par les résistances de charge à l'entrée du double "cathode follower". Comme l'amplification de la différence modulée des signaux fournis par ce montage se fait avec un gain fixe, on peut inclure ce bruit dans son incertitude.

Il est donc permis de prendre pour schéma de fonctionnement de l'appareil celui du paragraphe 4.4.3.2 A, débarrassé des opérations $\mathcal{A}_1$.

L'expression de l'incertitude instrumentale est ainsi fournie par la formule (*10*) du même paragraphe, amputée du terme en $(\Delta \mathcal{A}_1)^2$.

Comme la compensation électrique est entièrement automatique, le bruit se manifeste directement à l'index d'affichage, conformément aux remarques B et C de la section 5.0.2. Il est possible de le réduire par l'introduction de capacités en parallèle avec les résistances de charge.

On arrive ainsi à une reproductibilité des mesures de l'ordre de $\pm$ 0,001.

5.3.2. CONDITIONS DE L'ESSAI.

5.3.2.1. Schéma d'essai.

A. Discussion préliminaire.

Nous avons vu que, le système de comparaison n'introduisant aucune distorsion, les indications de cet appareil ne dépendent que du rapport des photocourants. Il entre donc dans la catégorie des absorptiomètres à zéro électrique préalable à l'amplification (paragraphes 4.1.2.2 et 4.1.2.3), et son essai peut être fait à l'aide d'associations en parallèle.

Parmi les schémas d'essai que permettent ces associations, nous avons étudié , aux paragraphes 4.2.2.3 A et 4.2.3.2 A, les schémas P_2 et P_2', qu'on ne peut employer tels quels pour la vérification d'une échelle de transmission, car ils conduisent à des points trop inégalement espacés.

L'emploi d'étapes complémentaires avec un schéma P_2' ne paraît pas présenter ici des avantages comparables à ceux que nous lui avons

reconnus au chapitre précédent (paragraphe 5.2.2.1 A).

En effet, il s'agissait alors d'une échelle de densités optiques et ces étapes servaient à reconstituer toute la série des absorbeurs qu'aurait donnée directement un schéma P_2 de même étendue. Le rapport du nombre des étapes du schéma P_2' suivi au nombre total des étapes nécessaires à l'essai était alors de $\frac{1}{2}$, d'où résultait un gain de précision notable.

Dans le cas d'une échelle de transmission, nous allons voir que le nombre des étapes d'un schéma P_2 d'étendue convenable est beaucoup trop grand : seules quelques-unes des transmissions qu'il fournit, assez régulièrement réparties dans l'échelle, sont à réaliser effectivement.

La suite de celles que fournit un schéma P_2' présente certaines particularités que nous préciserons plus loin. Pour une transmission initiale T_o convenable, elles peuvent se trouver mal distribuées dans l'échelle et de ce fait nécessiter, pour en uniformiser les intervalles, un trop grand nombre d'étapes complémentaires.

Au schéma P_2' (qui cependant, reste toujours utilisable) nous avons donc préféré d'autres variantes du schéma P_2, que nous étudierons ci-après.

B. Critique des schémas P_2 et P_2' dans le cas d'une échelle de transmission.

Comparons les espacements des points que les schémas P_2 et P_2' permettent de vérifier sur les deux types d'échelles, linéaires en transmission ou en densité optique .

Comme les schémas S et P_1, le schéma P_2 conduit à des points régulièrement espacés en densité optique, mais dont les intervalles dé-

croissent avec la transmission. On peut donc reprendre à son sujet les remarques faites au paragraphe 4.2.2.2.

Le schéma P_2' conduit à des points d'espacements croissant avec la densité optique. En transmission, leur espacement passe par un maximum vers le milieu de l'échelle puis décroît aussi avec la transmission.

En effet, l'intervalle entre deux transmissions effectives successives, T_j^e, T_{j+1}^e a pour longueur :

$$L = T_o^{2^j} - T_o^{2^{j+1}} = T_o^{2^j} (1 - T_o^{2^j}) = T_j^e (1 - T_j^e).$$

Si la transmission T_j^e variait de façon continue, cet intervalle passerait par un maximum, égal à 0,25, pour la valeur $T_j^e = 0{,}50$. Cette variation se faisant de façon discrète puisque j est entier, nous pouvons simplement dire que la longueur L est maximale vers le milieu de l'échelle, par rapport auquel la distribution des longueurs des intervalles réalisés présente une certaine symétrie.

Enfin, le plus long des intervalles obtenus par le schéma P_2' ne peut être inférieur à 0,236.

Montrons-le rapidement.

Supposons que l'intervalle L' :

$$L' = T_{j+1}^e - T_{j+2}^e$$

soit le plus long. Les intervalles L :

$$L = T_j^e - T_{j+1}^e$$

qui précède L', et L'' :

$$L'' = T^e_{j+2} - T^e_{j+3}$$

qui le suit, lui sont inférieurs (ou au plus égaux) :

(1) $$L' \geq L \ ,$$

(2) $$L'' \leq L' \ .$$

Compte tenu de l'égalité :

$$T^e_j = T_o^{2^j} \ ,$$

les inégalités précédentes s'écrivent, en posant $x = T_o^{2^j}$:

(1') $$x^2 + x - 1 \geq 0$$

ou : $$x \geq 0{,}618 \ ;$$

(2') $$x^4 + x^2 - 1 \leq 0$$

ou : $$x \leq 0{,}786 \ .$$

Finalement la condition pour que l'intervalle L' soit le plus grand s'écrit :

$$0{,}618 \leq x \leq 0{,}786 \ .$$

Dans ce domaine, la longueur de l'intervalle L' varie en sens inverse de x. Elle est donc minimale si $x = 0{,}786$, et sa valeur est alors égale à 0,236.

Le choix de la transmission T_o ne permet donc pas de rendre inférieurs à 0,236 tous les intervalles de transmission obtenus par le schéma P_2'. Cette valeur est trop grande pour permettre un tracé convenable d'une courbe de correction.

En résumé, tandis que le schéma P_2 resserre trop fortement les points vérifiés aux faibles valeurs de l'échelle de transmission, le schéma P_2' les espace exagérément aux valeurs moyennes. Mais, aux valeurs faibles, il les resserre aussi beaucoup trop.

C - Règles de conception des variantes du schéma P_2 :

Les considérations précédentes font ressortir l'intérêt des schémas intermédiaires que nous avons envisagés comme variantes du schéma P_2 (paragraphe 4.2.2.3, page 151), dans le cas des échelles linéaires en transmission.

Dans ces schémas, une régularisation (grossière) des intervalles des points vérifiés est obtenue par la répétition de l'une des lectures faites au cours des étapes précédentes, judicieusement choisie à chaque étape.

Recherchons, a priori, quelles suites de lectures il faut adopter pour que, partant d'un absorbeur A_1 de transmission efficace T_o, les intervalles entre les transmissions obtenues soient à peu près égaux les uns aux autres, et en particulier au premier intervalle de l'essai, dont la longueur, $1 - T_o$ diffère certainement peu de $1 - T_1^i$.

Le problème est de trouver une suite d'entiers $r_1 = 1$, puis $r_2, \ldots, r_j, \ldots, r_{n-1}$ (puissances des absorbeurs), tels que les valeurs des transmissions T_1^i, T_2^i, $T_j^i, \ldots, T_{n-1}^i$, voisines des transmissions efficaces T_o, $T_o^2, \ldots, T_o^j, \ldots, T_o^{n-1}$, ne soient pas trop éloignées des nombres :

$$1 - (1 - T_1^i),\quad 1 - 2\,(1 - T_1^i),\ldots,\quad 1 - j(1 - T_1^i),\quad 1 - (n - 1)\,(1 - T_1^i).$$

Le nombre des intervalles nécessaires est l'entier n le plus voisin de $\frac{1}{1 - T_1^i}$ c'est-à-dire réalisant au mieux l'égalité approchée :

$$1 - n\,(1 - T_1^i) \simeq 0 \ . \tag{3}$$

Si l'on prend les nombres précédents pour valeurs approchées des transmissions $T_o^2,\ldots,\ T_o^j,\ldots,\ T_o^{n-1}$, on obtient, en remplaçant l'unité par $n(1 - T_1^i)$ les égalités approchées :

$$T^j \simeq (n - j)\,(1 - T_i^1) \qquad j = 1, 2,\ldots, n - 1 \ . \tag{4}$$

Il suffit de calculer les exposants $x_2,\ldots,\ x_{n-1}$ pour lesquels ces égalités seraient exactes, et de prendre pour $r_2,\ldots,\ r_{n-1}$ des valeurs entières immédiatement voisines.

Les nombres $x_2,\ldots,\ x_{n-1}$ sont donnés par les relations :

$$x_j = \frac{\log\,(n - j) + \log\,(1 - T)}{\log\,T} \qquad j = 1, 2,\ldots, n - 1 . \tag{5}$$

Les puissances $r_1, r_2,\ldots, r_{n-1}$ doivent être telles que chacune soit la somme de [illegible] *antérieure.* Il le faut pour qu'on puisse effectivement construire les absorbeurs correspondants par association d'absorbeurs antérieurement construits, c'est-à-dire par les étapes normales d'un schéma inductif.

D. Elaboration d'un schéma d'essai.

a) Prévision d'une étape. L'essai peut se faire sans schéma préalable. Il suffit de décider à chaque étape le mode de l'étape suivante,

compte tenu de l'intervalle souhaité entre les points vérifiés, c'est-à-dire du nombre d'étapes choisi pour l'éssai. Ainsi, pour la prévision de la $(j + 1)$-ème étape, on procèdera comme suit :

1. On choisit la transmission T^{i}_{j+1} que doit approximativement posséder l'absorbeur à construire A_{j+1}.

2. On calcule, de façon approchée (la règle à calcul suffit) le quotient de sa valeur par celle de la lecture précédente, T_j, fournie par l'absorbeur A_j actuellement situé sur le faisceau de mesure.

3. On cherche dans le tableau des lectures déjà faites celle qui se rapproche le plus du quotient calculé. On construira l'absorbeur A_{j+1} en répétant cette lecture à la mesure(a) de la nouvelle étape.

Si r_j est la puissance A_j et r_h celle de l'absorbeur dont on reproduit ainsi la mesure, celle de l'absorbeur A_{j+1} a pour valeur :

$$r_{j+1} = r_j + r_h \quad .$$

b) Schémas calculés a priori. En fait, le choix initial du seul nombre d'étapes fixe, ou peu s'en faut, tout le déroulement de l'essai. Il en résulte d'abord, par la relation (*1*), la valeur de la transmission T_0, puis, par les relations (*4*) et (*5*), la suite des puissances r_j des absorbeurs à construire.

On peut donc établir par avance les schémas correspondant à diverses conditions initiales (nombre d'étapes ou transmission T_0). En règle, et pour les raisons évidentes de précision déjà invoquées (paragraphe 4.2.2.2 A), il est sage de s'en tenir à une dizaine d'étapes.

E. Schéma adopté.

Pour l'essai du CF_4R, nous avons choisi un schéma à dix étapes, de longueurs voisines de 0,10 (schéma V_4), le tableau suivant (tableau I) présente la suite de ses puissances r_j. Nous y avons aussi inclus la suite des transmissions que devraient avoir les absorbeurs construits si l'échelle était exacte, pour la valeur lue initiale de notre essai : $T_1^i = 0,896$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	15	22
$(T_1^i)^{r_j}$	0,896	0,803	0,720	0,645	0,578	0,464	0,373	0,299	0,193	0,090

Tableau I.

REMARQUE

Un certain nombre d'autres schémas sont rassemblés dans l'appendice I (schémas V_1 à V_7). Il suffit de les parcourir pour remarquer que les quatre ou cinq premières étapes sont les mêmes pour tous : ils débutent comme le schéma P_2.

Au contraire, à partir de la cinquième ou sixième étape, ces schémas diffèrent très notablement, même pour une variation de la transmission initiale aussi petite que 0,01.

Or, il n'est pas impossible qu'existe un écart supérieur entre les transmissions indiquée T_1^i et effective T_o. Il se peut donc, qu'après quelques étapes l'essai s'avère progresser par intervalles plus courts ou plus longs que prévu : c'est ce qui s'est produit au cours de l'essai rapporté au chapitre 5.4.

Dans cette éventualité, plutôt que de recommencer l'essai avec une transmission initiale T_1^i différente, il est indiqué d'adopter la marche pas-à-pas décrite au paragraphe 1 précédent. De cette manière, on rend à l'essai le rythme souhaité, et le nombre de ses étapes ne diffèrera pas trop de celui qu'on avait prévu.

5.3.2.2. Choix des absorbeurs.

Pour cet essai, nous avons utilisé comme absorbeurs des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur, remplies de solutions acides de bichomate de potassium de titres convenablement ajustés.

Ces solutions présentent deux maximums d'absorption, à 257 mμ et 350 mμ. Nous avons effectué l'essai dans le très proche ultra-violet, à la longueur d'onde de 350 mμ.

Leur stabilité est excellente et l'on sait que les pharmacopées Japonaise (94) et Internationale (146) en ont adopté une comme étalon de transmission (solution à 0,006 p. cent de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique 0,01 N).

Pour notre part, nous avons utilisé comme solvant de l'acide sulfurique à 1 p. cent. Dans ces conditions, le coefficient d'absorption molaire ε_{350} du bichromate a pour valeur 3.148.

Pour accélérer les ajustements, des solutions de transmissions voisines de 0,10, 0,20,..., 0,90 sous 1 cm sont préparées à partir d'une solution mère à 0,1 p. cent, selon le tableau suivant :

Dilutions :

Solution-mère (ml)	4,3	9,1	14,5	20,8	28,2	37,2	49,0	65,5	93,5
Acide sulfurique à 1 %	-	-	-	-	- q. s. p. 100 ml	-	-	-	-	-	-	-
Transmission approximative à 350 mμ	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10

Les dilutions sont faites sans aucun souci de précision, mais en opérant avec une propreté rigoureuse, afin que les solutions soient parfaitement limpides.

5.3.3. COMPTE RENDU D'ESSAI.

5.3.3.1. Mesures effectuées.

A. Etapes inductives.

Le tarage de l'appareil a été fait en l'absence de tout absorbeur sur le faisceau de référence. Par suite, toutes les mesures des transmissions des absorbeurs construits ont été également faites sans cuve sur ce faisceau.

L'essai a donc été fait avec deux cuves seulement, constituant respectivement tous les absorbeurs A_j et A'_j :

- la solution contenue dans la première, toujours présente dans le canal de mesure, a fait l'objet d'un ajustement par coupage à la première mesure (a) de chaque étape ;

- la solution contenue dans la seconde, ajustée à la deuxième mesure (c) de chaque étape (opération de transfert), a été conservée sur le faisceau de référence pour la seule première mesure de l'étape suivante.

Les premières étapes suivent exactement le schéma détaillé P_2

du paragraphe 4.2.2.3 (tableau II); les autres s'en écartent.

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c
Absorbeurs sur M	$\emptyset$ §	A	A_1	A_2 §	A_2	A_2
Absorbeurs sur R	$\emptyset$	$\emptyset$	A'_1 §	A'_1	$\emptyset$	A'_2 §
Indications	1,000§	0,896	1,000§	0,896§	0,794	1,000§
Transmissions efficaces sur M	T_o			T_o^2		

Tableau II.

Le tableau III présente sous forme condensée le schéma suivi, et le tableau IV indique la succession des valeurs effectivement lues.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a §	=	1	1	1	1	2	2	2	4	6
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	15	22

Tableau III.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a §	1,00	0,896	0,896	0,896	0,896	0,794	0,794	0,794	0,631	0,563
b	0,896	0,794	0,711	0,631	0,563	0,451	0,355	0,285	0,180	0,081
c §	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tableau IV.

La comparaison des lectures faites (tableau IV) avec les valeurs attendues (tableau I) montre que malgré l'existence d'une certaine distorsion de l'échelle, les espacements entre les points qui en ont été atteints ne sont pas très différents de ceux que nous attendions.

La figure 3 montre la distribution des intervalles prévus et réellement obtenus.

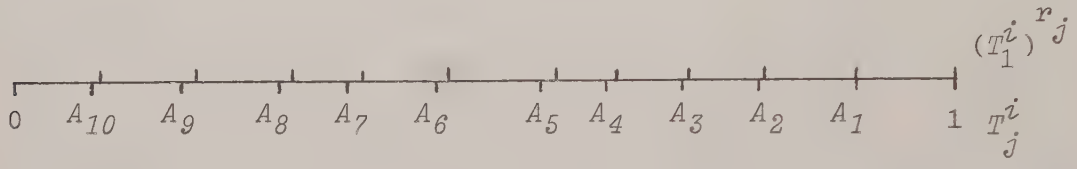


Figure 3.

Les mesures ont été faites dans les meilleures conditions possibles de précision, c'est-à-dire avec le maximum d'énergie autorisé par le milliampèremètre de contrôle :

- les quatre premières étapes, avec une largeur de fente de 0,6 mm;
- les six dernières, avec une largeur de fentes de 1 mm.

L'index n'a manifesté une légère instabilité que pour les mesures a et c des deux dernières étapes.

On peut donc admettre que les lectures et ajustements ont été faits à 0,001 près.

Nous avons pu apprécier la reproductibilité des mesures de l'essai par l'effet d'une circonstance fortuite. Ayant dû interrompre après la quatrième étape une première réalisation de cet essai, nous l'avons repris quelques heures plus tard, depuis le début et avec la même solution initiale : les lectures des étapes répétées ont été fidèlement restituées.

B. Etalonnage complémentaire.

Cet étalonnage a été fait avec notre étalon $T = 0,50$. L'égalité des lectures relatives aux deux positions de son volet n'a pu être parfaitement réalisée.

Les couples des valeurs lues les plus rapprochées ont été :

0,497 - 0,500 ,
0,495 - 0,502 ,
0,490 - 0,508 .

Cela résulte :

- de l'extrême finesse du pinceau lumineux qu'il fallait diviser, qui rendait sur cet appareil les ajustements très délicats ;
- du fait qu'à chaque réglage de l'étalon, l'ouverture du compartiment des cuves faisait interrompre la mesure par le dispositif de protection des photomultiplicateurs.

La situation étant donc celle décrite à la fin de la section 6.2.5, nous avons, selon ses conclusions, pris pour valeur d'étalon la moyenne des lectures faites, soit : $T = 0,498_7$.

5.3.3.2. Calcul du barême de correction de linéarité.

La légère instabilité de l'index d'affichage signalée pour les mesures différentielles (α) et (ε) des dernières étapes nous ayant fait craindre que les lectures correspondantes, faites comme il a été précisé dans la section 5.0.2 B, soient moins sûres, nous avons préféré adopter pour absorbeur de référence l'antépénultième construit, A_8.

Le calcul des termes correctifs se fait par la formule (8') du

paragraphe 4.3.2.2. :

$$\delta^k(T_j^i) = \text{antilog}\left(\frac{r_j}{r_k} \log T_k^i\right) - T_j^i \ ,$$

avec les données suivantes:

$$k = 8 \quad , \quad r_k = 11 \quad , \quad T_k^i = 0{,}285 \quad , \quad \log T_k^i = -0{,}54520_4$$

Le tableau V résume les calculs (la ligne $j = 8$ permet un certain contrôle des opérations).

N° j	r_j	$\frac{r_j}{11} \cdot \log T_k^i$ (valeurs arrondies)	$\log T_k^i \frac{r_j}{11}$	$T_k^i \frac{r_j}{11}$	T_j	δ_j^8
1	1	- 0,04956	$\bar{1}$,95044	$0{,}892_2$	0,896	- 0,004
2	2	- 0,09913	$\bar{1}$,90087	$0{,}796_0$	0,794	+ 0,002
3	3	- 0,14869	$\bar{1}$,85131	$0{,}710_1$	0,711	- 0,001
4	4	- 0,19826	$\bar{1}$,80174	$0{,}633_5$	0,631	+ 0,002
5	5	- 0,24782	$\bar{1}$,75218	$0{,}565_2$	0,563	+ 0,002
6	7	- 0,34695	$\bar{1}$,65305	$0{,}449_8$	0,451	+ 0,001
7	9	- 0,44608	$\bar{1}$,55392	$0{,}358_1$	0,355	+ 0,003
8	11	- 0,54520	$\bar{1}$,45480	$0{,}285_0$	0,285	0,000
9	15	- 0,74346	$\bar{1}$,25654	$0{,}180_5$	0,180	0,000
10	22	- 1,09041	$\bar{2}$,90959	$0{,}081_2$	0,081	0,000

Tableau V.

La figure 4 représente la courbe de correction de linéarité .

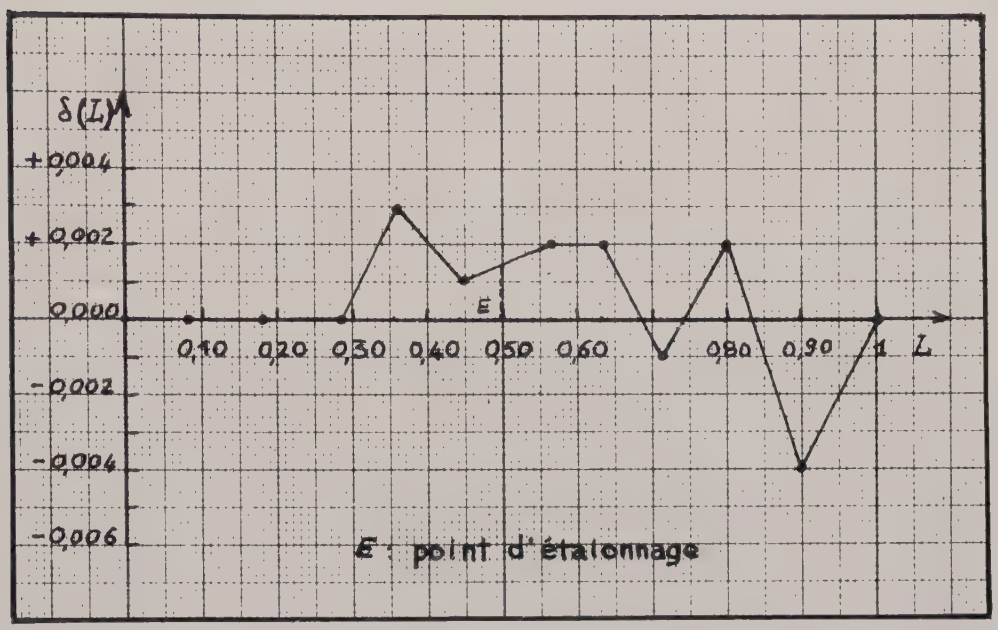


Figure 4.

5.3.3.3. Barême de correction complète.

Du résultat de l'étalonnage complémentaire nous tirons la valeur du terme de correction complète relatif à la lecture $0{,}498_7$:

$$\delta^{\cdot\cdot}(T_L^i) = \delta^{\cdot\cdot}(0{,}498_7) = + 0{,}001_3 \ .$$

Le terme de correction de linéarité obtenu par interpolation entre les termes $\delta^8(0{,}451)$ et $\delta^8(0{,}563)$, a pour valeur : $0{,}001_4$.

L'écart entre ces termes correctifs est négligeable : $0{,}000_1$. Il n'est donc pas nécessaire de calculer un barême de correction complète,

qui ne présenterait avec le barême de correction de linéarité déjà établi que des différences insignifiantes.

5.3.4. COMMENTAIRES.

A. Malgré leur irrégularité, les oscillations de la courbe de correction n'ont pas une trop grande amplitude.

Selon notre expérience de l'appareil, on peut le ranger pour les meilleures mesures dans la classe de précision de $\pm$ 0,1 p. cent. L'étendue de la distorsion atteint 0,007, soit sept fois l'erreur absolue de mesure (+). La correction de linéarité, bien qu'assez faible, n'est donc pas négligeable.

B. On peut s'interroger sur l'origine de la distorsion constatée, qu'on ne saurait attribuer à l'échelle (linéaire et rectiligne). Si les photomultiplicateurs en étaient responsables, la courbe de correction aurait sans doute une forme incurvée assez lisse : on ne peut en effet imaginer une émission électronique dont l'intensité relative varierait de façon aussi irrégulière.

Le même argument fait écarter un défaut du système de comparaison des signaux, et, en général, toute cause générale de distorsion.

Si l'on remarque qu'une petite portion de la courbe est parfaitement rectiligne (de T = 0 à T = 0,30) et que par suite les défauts de linéarité ne se manifestent que dans une zone limitée de l'échelle, on est amené à leur supposer une cause locale. Nous pensons qu'ils doivent simplement provenir de minimes irrégularités dans l'espacement des spires du potentiomètre dont le curseur se déplace en même temps que l'index.

(+) Supposée constante dans toute l'échelle.

De tels défauts de linéarité des potentiomètres bobinés d'enregistreurs ne sont pas rares, et leur font parfois préférer les classiques ponts à fil .

5.4. CHAPITRE QUATRIEME

ESSAI D'UN APPAREIL PERKIN-ELMER 421

5.4.1. ETUDE SOMMAIRE DE L'APPAREIL.

5.4.1.1. Partie photométrique.

Le spectrophotomètre PERKIN-ELMER "421" est un appareil à double faisceau et zéro optique, dont le monochromateur à réseaux et filtres couvre la région du domaine infra-rouge qui s'étend de 4 000 à 550 cm^{-1}.

L'appareil dont nous avons effectué l'essai est assez ancien(+). Il s'agit en réalité d'un modèle "221" dont on a remplacé le monochromateur à prisme par un montage à deux réseaux, le transformant ainsi en "421".

La structure générale de cet appareil est très classique; son schéma de principe est donné dans la figure 1. L'absorbeur de compensation est un "peigne" à dents très allongées (figure 2). Les évidements en sont obtenus par photogravure ((10) p. 122). Monté sur un chariot roulant entre deux rails, il peut se déplacer dans le plan image de la source, qui est un filament de NERNST. Grâce à cet arrangement, l'intensité du faisceau

---

(+) Sans doute est-ce la raison pour laquelle son échelle de transmission présente l'importance distorsion que nous avons pu mettre en évidence.

est la même en tout point de la surface des miroirs (la non-uniformité éventuelle des surfaces réfléchissantes serait, si le peigne y dessinait son ombre, une cause de distorsion de l'échelle photométrique).

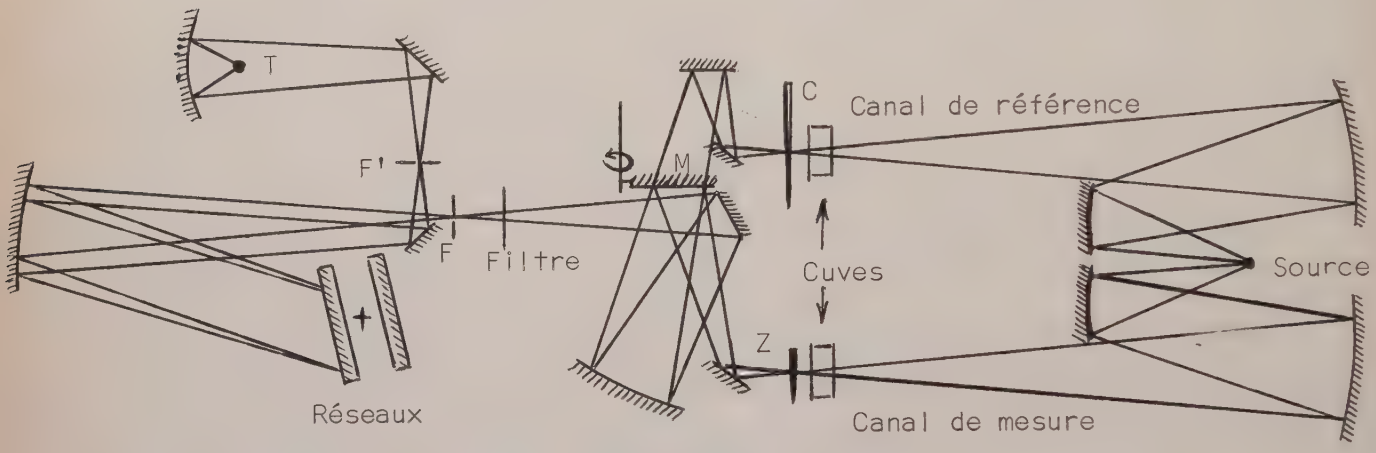


Figure 1.

C : peigne de mesure, *F*,*F'*: fentes,
Z : peigne de tarage, *T* : thermocouple,
M : miroir tournant.

Figure 2.
(d'après (10)).

L'absorbeur de tarage est aussi un peigne, mais ses dents sont beaucoup moins allongées.

L'index d'affichage, solidaire de la plume de l'enregistreur à tambour, est relié par un cable inextensible au chariot porte-peigne, qu'il suit ainsi dans ses déplacements. Il parcourt une échelle linéaire en transmissions, longue de 20 cm, divisée par centièmes (0,01 de transmission = 2 mm). L'index étant assez large, les lectures ne peuvent se faire à mieux que 0,5 mm près, soit 0,0025 de transmission.

5.4.1.2. *Partie électronique.*

Le fonctionnement de l'appareil est presque totalement automatique.

Les faisceaux, formés séparément à partir de la source, sont introduits en alternance dans le monochromateur, par le jeu d'un secteur tournant formant miroir.

S'ils sont d'intensités différentes, leur alternance sur le récepteur (un thermocouple) y engendre un signal modulé de basse fréquence (13 Hz) qui est appliqué à un amplificateur accordé sur cette fréquence. Seule la composante alternative de ce signal, d'amplitude égale à la différence des photocourants, est amplifiée. Elle est alors opposée à un courant en phase avec l'alternance des faisceaux dans un dispositif sensible à la phase, qui commande les déplacements du peigne compensateur. La position de celui-ci ne peut être ajustée à la main.

Le schéma de fonctionnement est donc celui du paragraphe 4.4.3.2 B.

Comme le signal de déséquilibre est utilisé par un dispositif

sensible à la phase plutôt qu'à l'amplitude, les conditions relatives à son niveau énergétique (après amplification) ne sont pas très sévères.

Ce niveau est indiqué par un microampèremètre à cadran. Une relative constance en peut être maintenue par les deux moyens habituels : réglage des fentes et du gain.

1. Le réglage de la largeur des fentes n'est pas effectué par une boucle d'asservissement, mais simplement par un "programme de fente" calculé en fonction du pouvoir émissif du corps noir. Son effet se fait sentir lorsque le nombre d'ondes varie. Ce programme est ajustable selon le degré de résolution désiré.

2. Le réglage du gain de l'amplificateur, peut être manuel ou automatique. Le "contrôle automatique de gain" (A.G.C.), est une boucle d'asservissement ajustant le gain de telle manière que le niveau énergétique du signal de référence soit constant. Cette action est très utile lorsque l'atmosphère de l'appareil et du compartiment des cuves absorbe la lumière utilisée pour la mesure (absorption due à la vapeur d'eau entre 2,5 et 3 μ, et 5 et 8 μ, absorption due au gaz carbonique vers 4,2 μ et 15 μ).

5.4.1.3. Précision des mesures.

La précision des mesures dépend des transmissions T, T' des absorbeurs de mesure et de référence selon la loi que représente la formule (*12*) du paragraphe 4.4.3.2.

Pour une même transmission T' de l'absorbeur de référence et une valeur fixée du gain γ_1, le terme d'incertitude $\frac{1}{\phi_0^2 T^2} (\Delta \mathscr{A}_1)^2$, représentant l'effet JOHNSON, reste constant. Comme cet effet est toujours dominant,

à cause de la très forte amplification du photocourant, on peut admettre que l'incertitude de la transmission indiquée est aussi constante.

Si l'on compense par l'ouverture des fentes la perte d'énergie due à une diminution de la transmission T', le produit $\phi_o T'$ reste constant et l'incertitude de la mesure demeure inchangée.

Si au contraire, gardant les fentes fixes, on rétablit le niveau optimal d'énergie par l'accroissement du gain (par voie manuelle ou automatique), la constance du produit $\gamma_1 \phi_o T$ (paragraphe 5.2.1.3, équation (4)) et la proportionnalité de l'incertitude $\Delta \mathscr{A}_1$ au gain (ibid. équation (2)), auront pour effet que le terme JOHNSON variera proportionnellement à $\frac{1}{T^2 T'^2}$.

La première solution, évidemment préférable sur le plan de la précision, présente l'inconvénient d'amoindrir la résolution spectrale.

Dans la pratique courante, il ne paraît guère possible de dépasser la précision de 0,25 centièmes (23, (41) p. 244, 123), qui correspond aux interpolations réalisables à vue sur l'échelle de transmissions.

5.4.2. *CONDITIONS DE L'ESSAI DE LINEARITE.*

5.4.2.1. *Schéma d'essai.*

Pour l'essai de cet appareil, nous avions prévu de suivre le même schéma que celui utilisé pour l'essai décrit au chapitre 5.3 : schéma mixte en dix étapes permettent la vérification de l'échelle à des intervalles ne dépassant pas 0,10 (tableau I , paragraphe 5.3.2.1).

Dans l'hypothèse où l'échelle serait parfaitement linéaire, la

transmission T_o du premier absorbeur construit doit être voisine de 0,90.

Au cours de l'essai se sont manifestés des écarts importants entre les lectures faites et les valeurs attendues. Ces écarts, qui signalent l'existence d'une notable distorsion de l'échelle, nous ont contraint de remplacer la dernière étape commencé par deux étapes faites "pas à pas".

Nous donnerons donc le tableau complet du schéma effectivement suivi dans le compte-rendu de l'essai (paragraphe 5.4.3.1, tableau II).

5.4.2.2. Choix des absorbeurs.

L'essai n'a eu d'autre but que de chercher à préciser les défauts de linéarité que présente l'appareil étudié, défauts vraisemblablement dûs à son ancienneté.

Ayant à notre disposition des cuves à épaisseur variable, il était bien naturel de les utiliser, remplies d'un liquide absorbant, comme absorbeurs réglables.

Les épaisseurs extrêmes de ces cuves sont 100 µ et 10 mm environ. Si la loi de LAMBERT est suivie (paragraphe 1.1.2.1), le rapport des densités optiques extrêmes que permet d'atteindre une cuve, égal à celui de ses épaisseurs extrêmes, est donc voisin de 100. C'est aussi la puissance maximale des absorbeurs ajustés qu'on pourra construire, avec un même liquide absorbant, au cours d'un essai inductif. Il n'est jamais nécessaire d'aller aussi loin. Par exemple, si la transmission du premier absorbeur (faible épaisseur de la cuve) est 0,90, la transmission 0,10 est atteinte pour une puissance r de l'ordre de 20 :

$$r = \frac{\log 0{,}10}{\log 0{,}90} \simeq \frac{-1}{-0{,}05} = 20 .$$

Deux telles cuves, que nous appellerons *V*, *V'*, conviennent donc parfaitement. Afin de pouvoir augmenter leur épaisseur sans provoquer d'entrée d'air (+), elles sont mises en place munies chacune de la seringue servant à son remplissage, qui forme une réserve de liquide.

Si la capacité des seringues est supérieure à la capacité maximale des cuves, on n'aura en principe pour tout l'essai qu'une opération de remplissage à faire pour chaque cuve. Mais l'éventualité d'une fausse manoeuvre ou d'une fuite du liquide à la cuve doit toujours faire envisager celle d'un remplissage complémentaire.

Cette opération, outre son désagrément, introduit un risque d'instabilité des absorbeurs, en particulier lorsque le liquide qui les constitue est une solution dont l'un des composants est plus ou moins volatil ((96) p. 270, 132).

En effet, on peut craindre que la composition du liquide rajouté dans la cuve soit légèrement différente de celle du liquide qui s'y trouve déjà. Une insuffisante homogénéïsation de leur mélange, qui peut résulter de la difficulté de les brasser parfaitement dans l'ensemble cuve + seringue, entraînerait des fluctuations de sa transmission.

Au point de vue de la stabilité des solutions, le solvant de choix serait donc le Nujol, très peu volatil.

Un inconvénient analogue au précédent peut aussi résulter des différences de température entre les fractions mélangées d'un même liquide. Une telle différence existe entre celle qui se trouve à l'intérieur de la cuve, dans le faisceau, et celle qui séjourne dans la seringue. Or, l'introduction d'un complément de liquide s'effectue sans brassage possible

(+) Les densités optiques croissant au cours de l'essai, les variations importantes de l'épaisseur des cuves se font toujours dans le sens d'une augmentation.

lorsqu'on dévisse la face mobile de la cuve pour augmenter son volume.

Si l'on veut réduire les chances d'instabilité résultant de cet effet, il convient d'adopter un liquide mobile : les solutions dans le Nujol ne sont guère satisfaisantes sur ce point.

Comme la mobilité des solvants va généralement de pair avec leur volatilité, le choix d'un solvant résulterait donc d'un compromis entre les deux exigences contradictoires de la stabilité de la solution et de sa facilité de mélange.

Aussi croyons-nous préférable d'utiliser, plutôt qu'une solution, un corps pur liquide, peu absorbant sous faible épaisseur. Sa mobilité peut être grande sans que sa volatilité concomitante présente d'inconvénients.

Naturellement, c'est d'abord en fonction de son absorption que ce corps sera choisi, mais les considérations précédentes jointes au fait qu'aucune condition ne porte sur sa nature chimique, dirigent tout naturellement vers les solvants usuels en spectroscopie infra-rouge.

Le choix est orienté par les deux conditions suivantes.

a) La bande d'absorption à utiliser doit être assez peu intense pour que la première transmission T_o de l'essai soit réalisable avec les cuves dont on dispose, sous leur plus faible épaisseur.

Il faut observer que les mesures des transmissions de la cuve V placée sur le faisceau de mesure doivent être faites avec, sur le faisceau de référence, une cuve d'épaisseur fixe (F) destinée à compenser de façon approchée les pertes de lumière par absorption dans les faces de V et par réflexion sur elles. Le tarage de l'appareil au point $T = 1$ de l'échelle de transmission doit donc se faire en présence de ces deux cuves.

Cette condition est impérative si l'on tient à effectuer le tarage et les mesures de transmission avec la cuve *F* vide, ce qui économise de l'énergie. Mais il est possible de la rendre moins sévère, en effectuant le tarage avec les cuves pleines, la cuve *V* étant sous sa plus faible épaisseur. Il est alors possible de réaliser, par augmentation de celle-ci, une association en parallèle équivalente à un absorbeur de transmission aussi grande qu'on voudra.

Comme naturellement cet artifice entraîne une perte d'énergie d'autant plus grande que le solvant est plus absorbant, on doit encore choisir une bande d'absorption aussi faible que possible. Cette règle se justifie aussi par des raisons de précision : plus le coefficient d'extinction du liquide est petit (paragraphe 1.1.2.1), plus les variations d'épaisseur nécessaires à un même changement de transmission seront grandes, et plus précis sera l'ajustement manuel de la longueur des cuves.

b) La seconde condition, qui porte sur le nombre d'ondes de la bande d'absorption, est également assez peu contraignante. Cette bande doit se trouver dans une zone où la source émet suffisamment et où la vapeur d'eau et le gaz carbonique atmosphérique n'absorbent pas trop.

En fait, leur absorption n'est gênante que dans le cas des appareils à simple faisceau. Elle est compensée sur les appareils à double faisceau, et l'accroissement du gain qu'elle nécessiterait peut être remplacé par l'élargissement des fentes, puisque notre méthode n'impose pas de condition relative à la résolution spectrale (+).

(+) L'emploi des fentes larges pour l'essai est possible dans tous les cas où l'atténuateur de compensation est parfaitement neutre. C'est le cas ici, où le peigne agit sur le rayonnement total de la source, avant l'entrée du monochromateur. Il n'en serait pas de même s'il était situé près de sa fente de sortie ou dans un plan image de celle-ci. Mais dans un cas comme dans l'autre, la largeur à donner aux fentes ne dépend aucunement de celle de la bande utilisée, qui est indifférente ici.

Les mesures, se faisant alors avec un gain relativement bas, n'ont qu'un faible bruit.

Après examen des spectres d'un certain nombre de solvants ((96) p. 304), notre choix s'est porté sur le tétrachloréthylène, dont la bande peu intense ($\varepsilon \simeq 4{,}27$) (+) à 1 578 cm^{-1} (valeur lue sans correction) satisfait intégralement à la première condition (a). Toutes les mesures de transmissions y compris le tarage de l'appareil, ont donc été faites avec la cuve *F* vide sur le faisceau de référence.

Bien que la bande utilisée soit situé au centre du système des bandes de 6,27 microns de la vapeur d'eau, le bruit n'a pas été gênant, sans doute parce que nous avions adopté un programme de fentes qui en double la largeur normale (programme 2x).

Enfin, la stabilité satisfaisante des absorbeurs constitués par les cuves réglables pleines de ce solvant lourd (environ deux fois plus visqueux que l'eau) nous conduit à admettre que sa viscosité n'est pas trop grande. Il est donc inutile de rechercher des solvants plus légers.

En résumé, nous avons effectué cet essai avec un corps absorbant : le tétrachloréthylène, et trois cuves :

- une cuve d'épaisseur fixe *F*, placée sur le faisceau de référence pour le tarage et les mesures des absorbeurs constants ;

- deux cuves à épaisseur variable *V*, *V'* placées respectivement sur le faisceau de mesure et le faisceau de référence (en alternance avec la cuve *F*), et munies de leurs seringues.

(+) Valeur calculée à partir du spectre reproduit en (96) p. 304, fig. 32; la largeur apparente $\Delta\nu_{1/2}$ de cette bande semble voisine de 50 cm^{-1}.

5.4.3. COMPTE-RENDU D'ESSAI.

5.4.3.1. Mesures effectuées.

A - Etapes 1 à 9.

Le déroulement du schéma mixte prévu (tableau I, paragraphe 5.3.2.1), suivi jusqu'à la neuvième étape, a montré une progression des transmissions lues sensiblement moins rapide que la progression calculée à partir de la transmission initiale T_0^*, supposée égale à T_1^i (tableau I).

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	15
$(T_0^*)^{r_j}$	0,9	0,81	0,729	0,656	0,590	0,478	0,387	0,314	0,206
T_j^i	$0,90_{00}$	$0,82_{25}$	$0,75_{25}$	$0,70_{00}$	$0,64_{00}$	$0,54_{00}$	$0,45_{75}$	$0,38_{75}$	$0,28_{25}$

Tableau I.

Ces résultats manifestaient qu'au moins une indication était erronée.

B - Dixième étape.

Après la 9ème étape, il restait à terminer le parcours de l'échelle en divisant l'intervalle ($0,28_{25}$ - 0) en trois tronçons à peu près égaux, par deux points, voisins respectivement de 0,19 et 0,10.

Il aurait été possible de modifier le schéma en adoptant la démarche "pas à pas" dès la sixième ou la septième étape. Cela aurait aussi permis d'éviter l'étape supplémentaire que nous avons dû faire, mais seulement au prix d'un allongement sensible des derniers intervalles.

Dans l'hypothèse de la composition multiplicative des transmissions indiquées, celle de l'absorbeur à composer avec le dernier construit, A_9, devait être voisine de :

$$\frac{0,19}{0,28_{25}} \simeq 0,67 .$$

Cette valeur est intermédiaire entre les lectures de la quatrième étape ($0,70_0$) et de la cinquième ($0,64_0$).

Comme en fait les transmissions obtenues au cours des étapes précédentes étaient, d'une façon générale, plus fortes que les produits des transmissions indiquées des absorbeurs associés, nous avons préféré reproduire à la dixième étape la plus faible des lectures rappelées ci-dessus, donc celle de la cinquième étape.

L'absorbeur A_{10} ainsi construit a fourni pour transmission indiquée : 0,195.

C - Onzième étape.

Ceci étant, la transmission de l'absorbeur à composer avec le précédent, A_{10}, devait être voisine de :

$$\frac{0,10}{0,195} \simeq 0,51 .$$

Il nous a paru inutile d'avoir une information en un point trop proche de l'extrémité de l'échelle, c'est-à-dire appartenant à un domaine où l'incertitude relative sur les densités optiques devient grande (paragraphe 4.4.3.3 et référence (28)), aussi avons-nous choisi de reproduire, à cette dernière étape, non la lecture ($0,45_{75}$) de la septième, mais celle de la dixième ($0,54_0$). Dans l'hypothèse de la composition des transmissions

indiquées, cela devait fournir un absorbeur A_{11} de transmission indiquée supérieure à 0,10.

En fait, sa valeur a été plus faible ($0,09_5$) ce qui après tout n'a rien qui puisse surprendre. L'existence d'écarts aussi importants et irréguliers entre les lectures faites et les valeurs calculées traduit bien la forte distorsion de l'échelle.

Nous présentons sous forme condensée, dans le tableau II, l'ensemble du schéma mixte suivi pour cet essai. La succession des lectures faites est indiquée dans le tableau III, qui est une simple traduction du précédent.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a §	=	1	1	1	1	2	2	2	4	5	6
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	15	20	27

Tableau II.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a §	1,00	$0,90_0$	$0,90_0$	$0,90_0$	$0,90_0$	$0,82_{25}$	$0,82_{25}$	$0,82_{25}$	$0,70_0$	$0,64_0$	$0,54_0$
b	$0,90_0$	$0,82_{25}$	$0,75_{25}$	$0,70_0$	$0,64_0$	$0,54_0$	$0,45_{75}$	$0,38_{75}$	$0,28_{25}$	$0,19_5$	$0,09_5$
c §	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tableau III.

A titre d'exemple, nous donnons enfin (tableau IV) le schéma détaillé des deux premières étapes, en y indiquant les cuves mises en jeu et en représentant par e_1, e_2, e'_1, e'_2, les épaisseurs successives données respectivement aux cuves V et V'.

N° de l'étape et rang de la mesure	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c
Abs. sur M	Vvide(e_1)	Vplein(e_1)	V plein(e_1)	V plein(e_2)	Vplein(e_2)	V plein(e_2)
Abs. sur R	F vide	F vide	V'plein(e'_1)	V'plein(e'_1)	F vide	V'plein(e'_2)
T lues	$1{,}00_{00}$ §	$0{,}90_{00}$	$1{,}00_{00}$ §	$0{,}90_{00}$ §	$0{,}82_{25}$	$1{,}00_{00}$ §
T eff. sur M†	1	T_o		T_o^2		

(†)Les transmissions efficaces sont celles des absorbeurs auxquels les associations V - F sont équivalentes.

Tableau IV.

La figure 3 montre la distribution des intervalles auxquels a été vérifiée l'échelle.

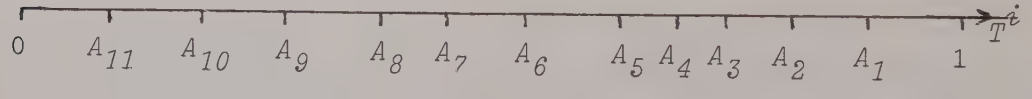


Figure 3.

Lors des mesures (b) des différentes étapes, pour lesquelles la transmission du canal de référence est grande, l'index a paru absolument immobile : la situation était celle décrite au paragraphe 5.0.2 C.

Il en a été de même pour les mesures différentielles (a) et (c) des premières étapes. Pour celles des dernières étapes, la transmission du canal de référence était devenu assez faible pour que l'index d'affichage manifeste, après ajustement du gain, une certaine instabilité (situation décrite au paragraphe 5.0.2. B).

Un accroissement de la largeur des fentes l'a ramenée à un niveau tolérable, et en fait l'estimation de la position moyenne de l'index, par quarts de divisions de l'échelle, a donné des lectures reproductibles.

D - Etalonnage complémentaire.

L'étalonnage complémentaire, effectué avec notre étalon $T = 0{,}50$, a donné pour les deux positions du volet, la valeur $T = 0{,}48_{75}$.

5.4.3.2. Calcul du barème de correction de linéarité .

Suivant les conclusions de la section 4.4.4, nous avons pris comme absorbeur de référence l'avant-dernier construit, A_{10}. La lecture correspondante 0,195 a été supposée exacte.

Le calcul des termes correctifs se fait par la formule (8') du paragraphe 4.3.2.2 :

$$\delta^k(T_j^i) = \text{antilog}\left(\frac{r_j}{r_k}\log T_k^i\right) - T_j^i ,$$

avec les données suivantes :

$$k = 10 , \quad r_k = 20 , \quad T_k^i = 0{,}19_{50} , \quad \log T_k^i = -\,0{,}70997 .$$

Le tableau V résume les calculs (la ligne $j = 10$ permet un contrôle limité des opérations).

N° j	r_j	$\frac{r_j}{20} \log T^i_{10}$ (valeurs arrondies)	$\log T^i_{10^{\frac{r_j}{20}}}$	$T^i_{10^{\frac{r_j}{20}}}$	T^i_j	δ^{10}_j valeurs arrondies
1	1	- 0,03550	$\bar{1}$,96450	0,9215	$0,90_{00}$	+ 0,021
2	2	- 0,07100	$\bar{1}$,92900	0,8491	$0,82_{25}$	+ 0,027
3	3	- 0,10650	$\bar{1}$,89350	0,7825	$0,75_{25}$	+ 0,030
4	4	- 0,14199	$\bar{1}$,85801	0,7211	$0,70_{00}$	+ 0,021
5	5	- 0,17749	$\bar{1}$,82251	0,6645	$0,64_{00}$	+ 0,024
6	7	- 0,24849	$\bar{1}$,75151	0,5643	$0,54_{00}$	+ 0,024
7	9	- 0,31949	$\bar{1}$,68051	0,4792	$0,45_{75}$	+ 0,022
8	11	- 0,39048	$\bar{1}$,60952	0,4069	$0,38_{75}$	+ 0,019
9	15	- 0,53248	$\bar{1}$,46751	0,2934	$0,28_{25}$	+ 0,011
10	20	- 0,70997	$\bar{1}$,29003	0,1950	$0,19_{50}$	0
11	27	- 0,95846	$\bar{1}$,04154	0,1104	$0,09_{50}$	+ 0,015

Tableau V.

Ce tableau permet de tracer la courbe de correction de linéarité de la figure 4.

5.4.3.3. Calcul du barême de correction complète.

Du résultat de l'étalonnage complémentaire, nous tirons la valeur du terme de correction complète relatif à la lecture $0,48_{75}$:

$$\delta^{\cdot\cdot}(T_E^{i}) = \delta^{\cdot\cdot}(0,48_{75}) = 0,50 - 0,48_{75} = + 0,01_{25} .$$

Le terme correctif de linéarité, obtenu par interpolation linéaire entre les termes $\delta^{10}(0,45_{75})$ et $\delta^{10}(0,54_{00})$, a pour valeur: $0,022_{95}$.

La correction complète sera donc environ moitié moindre que la correction de linéarité résultant du choix (arbitraire) de A_{10} pour absorbeur de référence.

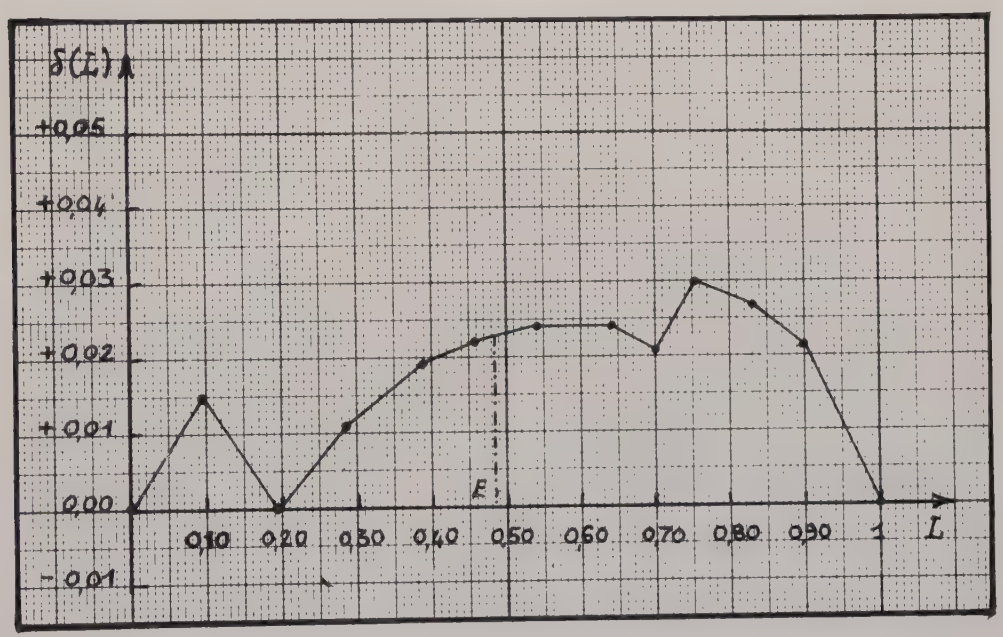


Figure 4.

Après correction de linéarité, la transmission indiquée de l'étalon devient :

$$T_E = T_E^{i} + \delta^{10}(T_E^{i}) ,$$

soit (+) :

$$T_E = 0{,}48_{75} + 0{,}022_{95} = 0{,}510_{45}.$$

Le barême de correction complète se calcule par la formule (9) du paragraphe 4.3.2.2 :

$$\delta^{\cdot\cdot}(T_j^i) = \text{antilog}\left(\frac{r_j}{r_k} L\right) - T_j^i \ ,$$

avec :

$$L = \frac{\log T_E^{\cdot\cdot}}{\log T_E} \log T_k \ .$$

Le choix d'un terme de référence $\delta^k(T_k^i)$ nul entraîne :

$$T_k = T_k^i \ .$$

Les données nécessaires au calcul du barême de correction complète sont :

$$\log T_E = - 0{,}29205,$$
$$\log T_E^{\cdot\cdot} = - 0{,}30103,$$
$$\log T_k = - 0{,}70997,$$

d'où :

$$L = 0{,}73180.$$

(+) Nous conservons ici un excédent de chiffres pour éviter d'introduire au départ du calcul une erreur d'arrondi. Il en va de même lorsqu'on passe aux logarithmes. Les arrondis sont faits seulement en fin de calcul.

Le tableau VI résume les calculs, qui sont parallèles à ceux du tableau V.

N° j	r_j	$\frac{r_j}{20} L$	T''_k $\frac{r_j}{20}$	$\frac{r_j}{20} = T''_j$	T'_j	δ''_j
1	1	0,03659	$\bar{1}$,96341	0,9192	0,900	+ 0,019
2	2	0,07318	$\bar{1}$,92682	0,8449	$0,82_{25}$	+ 0,022
3	3	0,10977	$\bar{1}$,89023	0,7767	$0,75_{25}$	+ 0,024
4	4	0,14636	$\bar{1}$,85364	0,7139	$0,70_{00}$	+ 0,014
5	5	0,18295	$\bar{1}$,81705	0,6562	$0,64_{00}$	+ 0,016
6	7	0,25613	$\bar{1}$,74387	0,5545	$0,54_{00}$	+ 0,014
7	9	0,32931	$\bar{1}$,67069	0,4685	$0,45_{75}$	+ 0,011
8	11	0,40249	$\bar{1}$,59750	0,3958	$0,38_{75}$	+ 0,008
9	15	0,54885	$\bar{1}$,45115	0,2826	$0,28_{25}$	0,000
10	20	0,73180	$\bar{1}$,26820	0,1854	$0,19_{50}$	- 0,010
11	27	0,98793	$\bar{1}$,01207	0,1028	$0,09_{50}$	+ 0,008

Tableau VI.

L'interpolation des valeurs (non arrondies) des termes correctifs relatifs aux lectures $0,45_{75}$ et 0,540 fournit pour le terme $\delta''(0,48_{75})$ la valeur 0,0127, en excellent accord avec la valeur 0,0125 précédemment calculée (+).

(+) Cette comparaison donne un moyen de vérification du calcul du barême de correction complète. Le faible écart constaté est attribuable aux arrondis apportés par les logarithmes.

Par une coïncidence curieuse, la neuvième indication ($0,28_{25}$) est trouvée exacte. Si nous avions pris comme référence l'absorbeur A_9, le barême correctif de linéarité obtenu aurait donc fourni d'emblée la correction complète.

La figure 5 représente la courbe de correction complète.

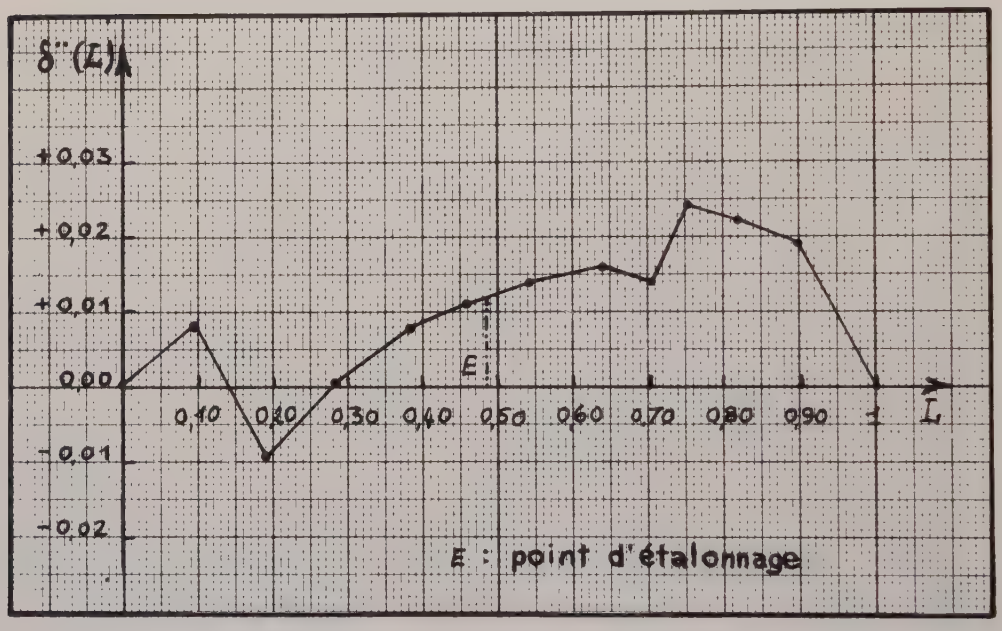


Figure 5

5.4.4. COMMENTAIRES.

Remarquons tout d'abord que nous avons pu déceler et corriger les défauts de linéarité par un ensemble de mesures "internes", apportant

ainsi un démenti à l'opinion de certains auteurs (+).

A. Le défaut de justesse et la distorsion manifestés par la courbe de correction complète sont très importants en valeur absolue. Si l'on admet que l'appareil essayé appartient à la classe de précision $\pm$ 0,25 p. cent, le rapport de l'étendue de la distorsion à l'erreur absolue est de 12. Il est intermédiaire entre ceux que nous avons trouvés lors des essais du spectrophotomètre JEAN et CONSTANT (10) et du Graphi-Spectral JOUAN (14).

B. Ici la distorsion ne peut être attribuée ni à l'échelle (linéaire et rectiligne), ni à l'index, sans position privilégiée vis-à-vis d'elle, ni à la non-linéarité d'un potentiomètre puisqu'il n'en intervient pas dans le système d'affichage.

On peut seulement incriminer :

- la forme du peigne atténuateur, peut-être gauchi, (voir (168)),
- une distribution anormale de la lumière du faisceau dans son plan.

Il semble que cette dernière cause soit plus vraisemblable (++), car elle pourrait s'expliquer par un réglage défectueux de l'optique lors du changement de disperseur subi par l'appareil, où par un léger déplacement d'un miroir au cours du temps.

(+) W.S. GALLAWAY, W. KAYE et J.E. STEWART, cours (non publié), Fisk University Summer School, Août 1961, cité en (168).

(++) Ce point de vue est également celui du constructeur, que nous avons consulté à ce sujet.

SIXIEME PARTIE

REALISATION D'UN NOUVEL ETALON ABSORPTIOMETRIQUE

6.1. CHAPITRE PREMIER

THEORIE DE L'ETALON

6.1.1. INTRODUCTION.

Le principe d'un étalon de transmission 0,5 est contenu dans le montage diviseur de flux que FLEURY a utilisé pour sa méthode d'essai de linéarité, résumée au paragraphe 3.1.2.2.

En effet, si les deux flux résultants sont égaux, chacun d'eux est égal à la moitié de leur somme.

La substitution de l'un d'eux à leur somme est donc équivalente à l'introduction d'un absorbeur neutre et homogène de transmission 0,5.

L'inconvénient majeur d'un dispositif de division par une lame transparente est, si le faisceau qu'il reçoit n'est pas parallèle, d'en modifier la convergence, puisqu'il en allonge le trajet.

Un étalon de ce genre, bien qu'ayant l'avantage d'être neutre et homogène, ne serait pas mesuré dans les conditions normales de fonctionnement de l'appareil.

En effet, la modification qu'il apporterait à la géométrie du faisceau pourrait accroître l'importance de la lumière diffusée dans la dernière partie de son trajet, et modifier son impact sur le photorécepteur.

Nous avons donc cherché à réduire par moitié le flux efficace du faisceau de mesure d'un absorptiomètre par un moyen qui soit dépourvu de cet inconvénient.

6.1.2. *FONDEMENTS THEORIQUES.*

Revenons aux considérations de la section 4.1.2.

En l'absence d'absorbeur, l'expression de la réponse du photorécepteur au flux traversant une section S du faisceau, s'écrit avec les notations de la section 4.1.1 :

$$R = \int_S \int_\Lambda r\{\phi(P,\lambda),P,\lambda\}\, d\sigma d\lambda \ .$$

Après traversée d'un absorbeur de transmission élémentaire $t(P,\lambda)$, situé avant la section S, la réponse s'écrit :

$$R = \int_S \int_\Lambda r\{\phi'(P,\lambda),P,\lambda\}\, d\sigma d\lambda,$$

avec :

$$\phi'(P,\lambda) = t(P,\lambda) \cdot \phi(P,\lambda).$$

Il en va naturellement de même si l'absorbeur est constitué par la surface S elle-même.

Divisons cette surface en deux domaines complémentaires S_1, S_2.

La réponse s'écrit :

$$R = \int_{S_1+S_2} \int_{\Lambda} r\{\phi(P,\lambda),P,\lambda\} \; d\sigma d\lambda$$

$$= \int_{S_1} \int_{\Lambda} r\{\phi(P,\lambda),P,\lambda\} \; d\sigma d\lambda + \int_{S_2} \int_{\Lambda} r\{\phi(P,\lambda),P,\lambda\} \; d\sigma d\lambda$$

$$= R_1 + R_2 \; .$$

Supposons qu'on supprime alternativement les flux passant par les surfaces S_1, S_2, en les opacifiant tour à tour, et que les réponses ainsi obtenues soient égales.

Alors : $$R_1 = R_2 = \frac{R}{2} \; .$$

On aura ainsi réalisé deux absorbeurs hétérogènes, de transmissions élémentaires :

$$t_1(P,\lambda) = \begin{cases} 0 \text{ si } P \in S_2 \\ 1 \text{ si } P \in S_1 \end{cases} ,$$

$$t_2(P,\lambda) = \begin{cases} 1 \text{ si } P \in S_2 \\ 0 \text{ si } P \in S_1 \end{cases} ,$$

ayant même transmission efficace, égale à 0,5 :

$$T^e = \frac{R_1}{R} = \frac{R_2}{R} = 0,5 \; .$$

Ces absorbeurs sont <u>neutres</u> si les conditions de séparation des variables du paragraphe 4.1.2.3 sont réalisées. Si en outre la réponse du photorécepteur est <u>linéaire</u> (mais pas simplement log - linéaire), la

transmission moyenne de l'étalon est égale à sa transmission efficace.

En règle générale, un étalon construit sur ce principe n'est donc qu'un étalon de transmission efficace. Le dispositif de FLEURY, neutre et homogène, constitue certainement une meilleure solution théorique, puisque sa transmission moyenne est égale à sa transmission efficace. Au contraire, un secteur tournant de TALBOT en constitue une moins bonne, puisque sa transmission efficace n'est pas connue si le récepteur n'est pas linéaire.

On peut remarquer que la transmission de cet étalon, fixée par la relation :

$$R_1 = R_2$$

ne dépend ni de la distribution spatiale du flux incident, ni de celle de la sensibilité du récepteur. Il peut donc être associé en série avec n'importe quel absorbeur homogène ou neutre hétérogène. En particulier cet étalon est susceptible de jouer le rôle de l'absorbeur de base *B* dans un schéma fondamental d'essai (voir note au bas de la page 127).

Il faut cependant faire une réserve sur son emploi.

On sait que deux absorbeurs hétérogènes ne sont pas associables sans interaction excepté dans le cas très particulier envisagé au paragraphe 4.1.3.1 B.

1. Si l'on introduit un absorbeur hétérogène *H* après la mise en place et l'ajustage de notre étalon *E* sur le même faisceau, celui-ci ne diffère en rien dans son action d'un absorbeur hétérogène ordinaire, (puisqu'on ne sait pas si, alors, les réponses R_1 et R_2 sont encore égales).

En général, les absorbeurs *E*, *H* ne sont donc pas dépourvus d'in-

teraction dans l'association additive $H + E$ faite dans l'ordre chronologique : E puis H.

2. Au contraire, l'introduction et l'ajustage de l'étalon E après l'installation d'un absorbeur H diminue exactement de moitié le flux transmis par lui. Dans l'association $E + H$, faite dans l'ordre chronologique : H puis E, ces absorbeurs sont donc toujours sans interaction. Ainsi la mise en oeuvre de notre étalon E et sont association en série avec un absorbeur hétérogène H ne sont pas des opérations commutables.

La conséquence pratique de cette remarque sera qu'*on n'a pas le droit d'associer en série l'étalon E avec l'absorbeur de compensation d'un appareil à zéro optique*. En effet, l'ajustage de celui-ci, qui suit forcément la mise en place de l'étalon et son ajustage, équivaut à ne l'introduire qu'après l'étalon, c'est-à-dire à se placer dans la situation du paragraphe précédent (1).

6.2. CHAPITRE DEUXIEME

REALISATION ET DISCUSSION

DE L'ETALON

6.2.1. PRINCIPE DU MONTAGE.

Le problème est de construire deux écrans complémentaires dont on puisse déplacer la frontière commune dans la section du faisceau, jusqu'à ce que les réponses en l'absence de l'un ou de l'autre des écrans soient égales.

Comme il n'est jamais nécessaire d'obturer complètement le faisceau, il suffit d'un seul écran à bord rectiligne, susceptible de pivoter autour de ce bord, c'est-à-dire d'un volet. Nous verrons qu'une lame de rasoir mécanique convient parfaitement.

La transmission efficace que l'étalon possède dans ses conditions normales d'emploi dépend de l'approximation avec laquelle on peut considérer comme complémentaires les écrans constitués par le volet dans ses deux positions. Le fil de la lame étant exactement cylindrique, cette condition peut s'exprimer d'une façon plus précise en disant que les deux surfaces qu'il constitue dans ses deux positions doivent avoir une géné-

ratrice commune.

Nous avons ainsi été conduits à étudier un type de montage assez original et qui nous paraît d'une exactitude très satisfaisante.

On fait rouler le bord coupant de la lame sur deux surfaces planes aimantées, convenablement dépolies, qui la maintiennent et empêchent tout glissement lorsqu'elle bascule.

Si l'on assimile la directrice du bord de la lame à son cercle osculateur au sommet, il suffit d'une rotation de deux radians pour que les domaines occultés soient exactement complémentaires.

Cet angle de rotation est obtenu grâce à des appuis disposés symétriquement par rapport à l'axe du faisceau, qui calent la lame à 57°,29 de part et d'autre du plan médiateur des surfaces de roulement (figure 1).

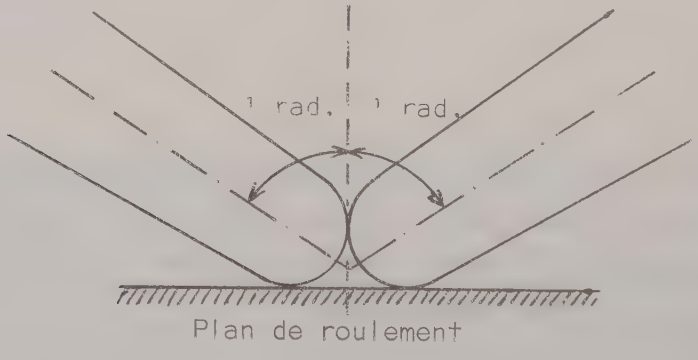


Figure 1.

6.2.2. ETUDE THEORIQUE DU MONTAGE A AIMANT.

Une première condition géométrique est que le bord de la lame reste parallèle à lui-même au cours de son mouvement, c'est-à-dire que les

surfaces des pièces polaires soient coplanaires. Cette condition est réalisable avec une excellente approximation, même sans contrôle optique.

La seconde condition porte sur l'angle de rotation. Il est peu probable que la valeur théorique de 2 rad. soit exactement réalisée. En effet, même si les points d'appui de la lame sont parfaitement réglés, sa position de départ sur les pièces polaires est difficilement reproductible, et peut s'écarter de celle qu'elle avait lors du réglage des appuis. Nous verrons que l'effet d'un tel écart peut être regardé comme négligeable.

Une difficulté plus subtile, mais heureusement sans plus de conséquences, réside dans le fait que le bord de l'écran n'est pas parfaitement défini.

En effet :

a) par suite du pouvoir réflecteur non nul de sa surface, certains rayons qu'elle reçoit sont transmis après réflexion ;

b) les rayons bordant l'ombre géométrique de l'écran s'appuient sur une même génératrice du fil de la lame uniquement s'ils passent tous par un même point ; or ils se répartissent sur toute la surface des fentes du monochromateur, dont au moins la hauteur n'est pas négligeable.

D'ailleurs, même si ce bord d'écran était bien défini, il faudrait considérer l'effet de la diffraction qu'il provoque.

En vertu du théorème de BABINET (+), les énergies transmises dans deux positions du volet parfaitement complémentaires (à travers les aires S_1, S_2 considérées au chapitre précédent), ont pour somme exacte l'énergie totale transmise sans écran (dans la section S du faisceau). On pourrait cependant craindre que la légère divergence des rayons diffractés puisse en exclure certains de la pupille d'entrée du système optique qui suit l'étalon. En fait, les angles que font les rayons diffractés avec

(+) voir, par exemple, (20), p.380 et 556, et aussi (30), p. 173.

les rayons "géométriques" sont suffisamment petits pour que cet effet ne se fasse pas sentir (pour le calcul, voir par exemple (30), p. 190-191).

Nous n'envisagerons donc pas l'effet de la diffraction.

6.2.2.1. Influence de la position initiale de la lame.

Pour simplifier, nous ne tiendrons pas compte de l'épaisseur de la lame. Lors du réglage de ses points d'appui *A*, *B*, supposés symétriques par rapport au plan médiateur des pièces polaires, la lame fait avec ce plan des angles égaux à 1 radian. Soit ϕ_o l'angle dièdre de ses deux positions, (*OA*, *OB* figure 2) :

$$\phi_o = 2 \text{ rad.}$$

Soit l la distance des points *A*, *B*. Supposons que, par suite d'une mise en place défectueuse, l'angle dièdre ϕ des positions de la lame se projette en *AO'B* dans le plan de la figure, le sommet *O'* étant distant du sommet *O* d'une longueur x.

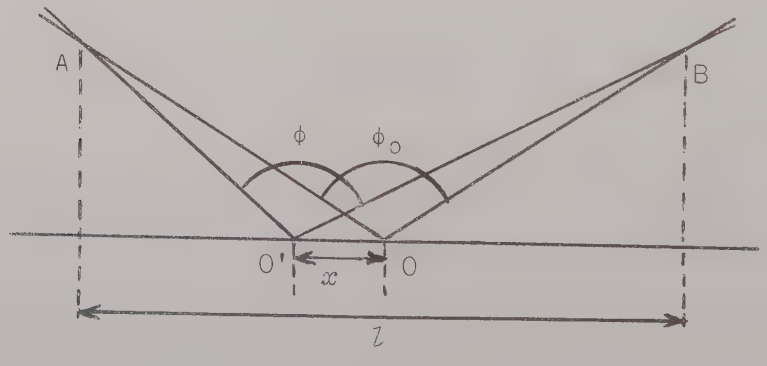


Figure 2.

On calcule sans difficulté la valeur de l'angle de basculement :

$$\phi = \phi_o + \frac{1}{2} \sin 2\phi_o \left\{ - \frac{x^2}{l^2 (1 - \operatorname{cotg}^2 \frac{\phi_o}{2})} + \ldots \right\}.$$

Dans cette expression :

$$\sin 2\phi_o = 0{,}757 \quad , \quad \operatorname{cotg} \frac{\phi_o}{2} = 0{,}842 \ ,$$

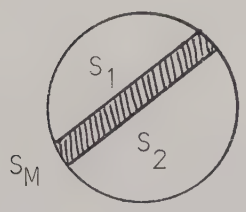
d'où, en limitant le développement au premier terme :

(1) $$\phi - \phi_o \simeq - 1{,}2 \left(\frac{x}{l} \right)^2 .$$

Les domaines occultés empiètent sur une largeur égale à :

$$| r (\phi - \phi_o) | .$$

Les aires S_1, S_2 considérées au chapitre précédent ne sont donc pas complémentaires et il y a une aire S_M occultée dans les deux positions de volet (figure 3).



← Figure 3.

Par suite la somme des réponses R_1, R_2 du photorécepteur aux flux transmis par les aires S_1, S_2 est inférieure à sa réponse R au flux total, transmis par la section droite S.

Soit M la réponse au flux transmis par l'aire S_M :

$$R_1 + R_2 = R - M .$$

A l'égalité des réponses, on a :

$$R_1 = R_2 = \frac{R - M}{2} .$$

La transmission efficace de l'étalon est donc :

$$T_e = \frac{R_1}{R} = 0{,}5 - \frac{1}{2}\,\frac{M}{R} .$$

Pour fixer l'ordre de grandeur de l'erreur correspondante, supposons $r = 10^{-2}$ mm et $x = \frac{l}{10}$.

On aura : $$r\,(\phi - \phi_o) = 10^{-2} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 1{,}2 \cdot 10^{-4} .$$

Si l'on suppose la densité de flux uniforme dans la section du faisceau et les réponses proportionnelles aux flux, l'erreur de transmission s'écrit :

$$\Delta T_e = -\frac{1}{2}\,\frac{M}{R} = -\frac{1}{2}\,\frac{S_M}{S} .$$

Si la section S est rectangulaire, avec un côté perpendiculaire au bord du volet et de longueur h, on aura :

(2) $$\Delta T_e = -\frac{1}{2}\,\frac{S_M}{S} = \frac{r(\phi - \phi_o)}{2\,h} .$$

Soit par exemple $h = 5$ mm. La transmission efficace T_e aura pour valeur :

$$T_e = 0{,}5 - 1{,}2 \cdot 10^{-5} .$$

L'erreur par défaut est absolument négligeable, bien que l'écart x sur la position de la lame atteigne le dixième de la distance entre ses points d'appui.

REMARQUES.

1. L'étude précédente (formules *1* et *2*) permet de donner deux règles pratiques pour la construction et l'usage de l'étalon:

a) Les points d'appui *A* et *B* doivent être aussi éloignés que possible l'un de l'autre (et donc du plan de roulement).

b) Si la section droite du faisceau est oblongue, le bord de la lame doit être perpendiculaire à sa plus grande longueur.

2. La relation (2) permet aussi d'évaluer l'effet d'une erreur de réglage des appuis *A* et *B*, c'est-à-dire d'une erreur $\Delta \phi_o$ sur l'angle de basculement.

L'erreur sur la transmission T_e est du même signe que $\Delta \phi_o$. Elle s'écrit, d'après (*2*) :

$$\Delta T_e = \frac{r \Delta \phi_o}{2 h} .$$

Soit par exemple $\Delta \phi_o = \pm 1^\circ \simeq \pm 2 \cdot 10^{-2}$ rad. (cette valeur dépasse largement l'incertitude des lectures sur un petit rapporteur d'atelier). Il vient, dans les hypothèses précédentes :

$$\Delta T_e \simeq 2 \cdot 10^{-5} .$$

L'erreur relative est de $4 \cdot 10^{-5}$. Elle est encore très faible. On voit donc que *la réalisation de notre étalon de transmission ne demande pas une grande précision.*

Dans l'étude des autres causes d'erreurs nous supposerons que les deux positions du volet sont strictement complémentaires au sens défini plus haut.

6.2.2.2. Influence des réflexions sur le bord de la lame.

Le problème est très semblable à celui que nous avons rencontré à propos du pouvoir réflecteur des fils d'une grille (paragraphe 5.1.2.2.). Pour simplifier, nous supposerons ici le faisceau parallèle.

Soit 2 Ψ l'angle sous lequel est vue, du bord du volet, la pupille qui le suit. D'après un raisonnement antérieur (paragraphe 5.1.2.2, page 245 et figure 4), le fil de la lame, assimilé à un cylindre à directrice circulaire de rayon r, réfléchit vers l'intérieur de cette pupille les rayons compris dans une bande de largeur $r\ (1 - \cos \frac{\Psi}{2})$ (figure 4).

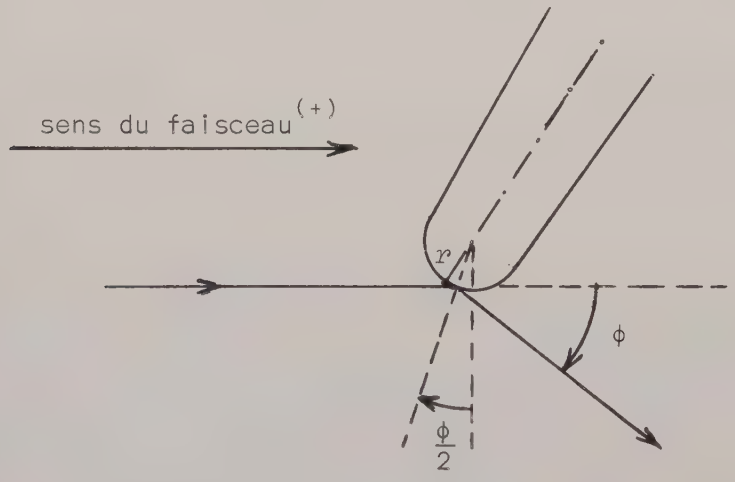
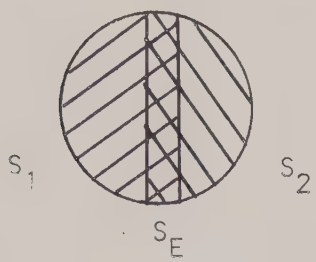


Figure 4.

Si les positions du volet sont strictement complémentaires, les domaines réellement occultés ne le sont pas et les aires évidées S_1, S_2 empiètent l'une sur l'autre dans une bande de largeur $2r\ (1 - \cos \frac{\Psi}{2})$, d'aire S_E (figure 5).

(+) Le sens du faisceau est indifférent.



Par suite la somme des réponses R_1, R_2 est supérieure à la réponse R au flux total.

← Figure 5.

Soit E son excès, c'est-à-dire la réponse au flux de l'aire S_E:

$$R_1 + R_2 = R + E .$$

A l'égalité de réponses, on a :

$$R_1 = R_2 = \frac{R + E}{2} .$$

Avec les hypothèses précédemment adoptées, la transmission efficace de l'étalon sera donc :

$$T_e = \frac{R_1}{R} = \frac{1}{2} + \frac{E}{2R} .$$

Pour fixer les ordres de grandeur de l'erreur correspondante, supposons $r = 10^{-2}$ mm :

$$\psi = 6^\circ \simeq 10^{-1} \text{ rad.}$$

On a :

$$2\, r(1 - \cos\frac{\psi}{2}) = 4\, r \sin^2\frac{\psi}{4} \simeq \frac{r\,\psi^2}{4} .$$

Dans les mêmes hypothèses qu'au paragraphe précédent, la transmission efficace T_e est erronée par excès de :

$$\frac{1}{2}\,\frac{S_E}{S} = \frac{r\,\psi^2}{8h} \quad ,$$

ce qui, pour h = 5 mm, conduit à une transmission efficace :

$$T_e = 0{,}5 + 2{,}5 \cdot 10^{-6} \quad .$$

L'erreur par excès est tout-à-fait négligeable ($5 \cdot 10^{-6}$ en valeur relative). Elle peut même compenser partiellement l'erreur envisagée au paragraphe précédent.

6.2.2.3. Effet de la hauteur des fentes du monochromateur.

L'inclinaison sur l'axe du faisceau des rayons efficaces tangents au bord du volet dépend de la hauteur angulaire θ du point de la fente dont ils proviennent ou vers lequel ils convergent.

Soit $2\,\theta_o$ l'angle sous lequel est vue, du plan de roulement de l'étalon, la longueur des fentes (figure 6) ; leur largeur peut être ici négligée. Nous les supposons perpendiculaires au bord du volet (cas le plus défavorable pour l'effet étudié).

Soit $2\,\theta'_o$ l'ouverture du faisceau (mesurée dans le même plan que l'angle $2\,\theta_o$). En comptant les angles θ, θ' à partir de l'axe du faisceau, comme il est indiqué sur la figure 6, son flux total s'écrit :

$$\phi = \int_F \int_S f(\theta,\theta')\, d\theta d\theta' \quad ,$$

où $f(\theta, \theta')$ est <u>la densité angulaire du flux</u> : c'est la densité du flux émis au point de la fente F de hauteur angulaire θ dans la direction qui fait avec l'axe l'angle θ'. Si l'on suppose cette densité constante, de valeur f, la distance d de la fente à la surface S assez grande, et le

contour de cette surface rectangulaire, il vient :

$$\phi = 4 f \theta_o \theta'_o .$$

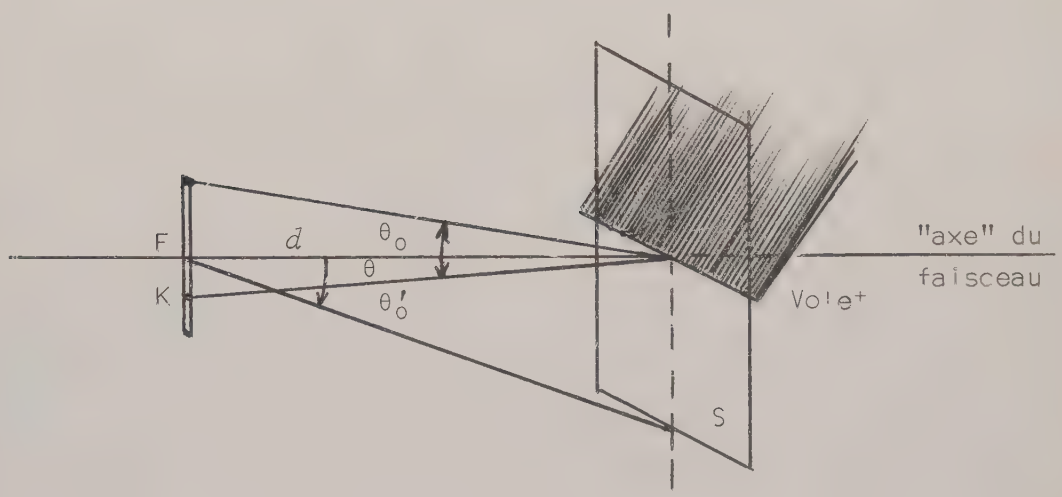


Figure 6.

Considérons maintenant (figure 7), pour un point K de la fente d'entrée (ou de son image la plus proche), les zones d'ombre géométrique Z_1, Z_2 du bord cylindrique du volet dans ses deux positions, tangentes, d'axes C_1 et C_2.

Elles se recouvrent dans un domaine M dont la largeur angulaire $\Delta \theta'$ se calcule sans peine ; on trouve :

$$\Delta \theta' \simeq \frac{2 r}{d} (1 - \cos \theta).$$

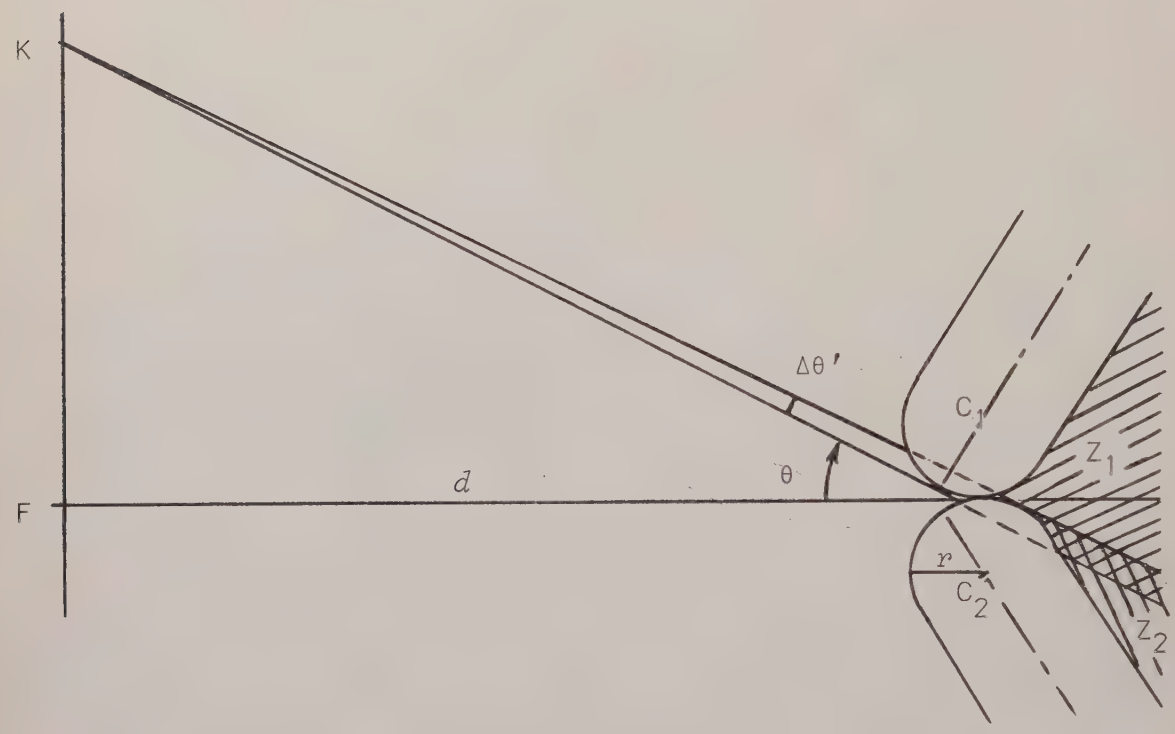


Figure 7.

Le flux contenu dans cet angle est interrompu dans les deux positions du volet, ce qui entraîne une erreur par défaut comme dans le cas du paragraphe 6.2.2.1.

Pour l'ensemble des points K de la fente F (ou de son image), le flux toujours interrompu a pour valeur :

$$\phi_M = \int_{-\theta_o}^{+\theta_o} \frac{2fr}{d} (1 - \cos\theta)\, d\theta \ .$$

Il s'écrit alors :

$$\phi_M = \frac{4\, f\, r}{d} \left(\theta_o - \sin\theta_o \right) \ ,$$

soit, en développant le terme entre crochets :

$$\phi_M = \frac{4 f r}{d} \left(\frac{\theta_o^3}{3!} - \frac{\theta_o^5}{5!} + \dots \right) .$$

Comme au paragraphe 6.2.2.1, l'erreur de transmission s'écrit, si la réponse du photorécepteur est proportionnelle :

$$\Delta T_e = -\frac{1}{2} \frac{M}{R} = -\frac{1}{2} \frac{\phi_M}{\phi} = \frac{r}{2 d \theta_o \theta'_o} \left(\frac{\theta_o^3}{6} - \frac{\theta_o^5}{120} + \dots \right) .$$

Pour fixer les idées, supposons les angles θ_o, θ'_o égaux à 12°, soit environ $2 \cdot 10^{-1}$ rad, la distance d égale à 1 cm, et, comme précédemment, le rayon r égal à 10^{-2} mm.

Il vient, en se limitant au premier terme du développement :

$$\Delta T_e = 1{,}6 \cdot 10^{-5} .$$

Pour les données prises à titre d'exemple, l'effet de hauteur de fente est donc du même ordre de grandeur que l'effet de l'erreur de position initiale de la lame.

6.2.3. REALISATION PRATIQUE DE L'ETALON.

Nous avons réalisé trois versions de notre étalon $T = 0{,}50$. L'une est destinée aux appareils infra-rouges, les autres sont utilisables sur divers appareils ultra-violets et visibles. Elles ne diffèrent que par des détails de réalisation.

Schématiquement, notre étalon est constitué par :

- une monture fixe susceptible d'être introduite à la place d'une cuve ;

- un équipage mobile porteur des pièces polaires destinées à maintenir le volet, des butées qui délimitent son angle de basculement, et éventuellement d'un poussoir facilitant sa manipulation.

6.2.3.1. La monture fixe.

Diverses conditions pratiques sont imposées à la monture fixe.

A. Celle d'un étalon pour spectrophotomètres infra-rouges doit présenter le même dispositif de fixation que les cuves. Ses dimensions ne sont pas soumises à de très strictes limitations.

Le modèle que nous avons réalisé comporte une glissière à queue d'aronde empruntée à un chariot porte-lame de microscope. L'équipage mobile, mu par une vis avec ressort d'appui (figure 1), subit ainsi une translation horizontale (+).

B. La monture d'un étalon pour spectrophotomètres ultra-violets ou visibles doit avoir la largeur des cuves normalement montées sur l'appareil (de l'ordre de 1 cm), par suite de l'exiguïté habituelle, déjà signalée, du compartiment qui leur est réservé.

Par suite, si l'on veut donner à l'équipage mobile un mouvement

(+) Ce mouvement se fait dans le sens de la longueur des dents du peigne de compensation qui, sur certains appareils, se trouve en série avec l'étalon. Dans ces cas, les variations de flux résultant du déplacement de l'équipage mobile sont ainsi moins brutales que si ce mouvement se faisait dans une direction perpendiculaire. Cette disposition est aussi en accord avec une remarque du paragraphe 6.2.2.1.

de translation, celui-ci ne peut être que vertical (figure 2). Ce fait restreint l'emploi d'un tel montage au cas où la section du faisceau est allongée dans le sens vertical (voir paragraphe 6.2.2.1, remarque 1 b).

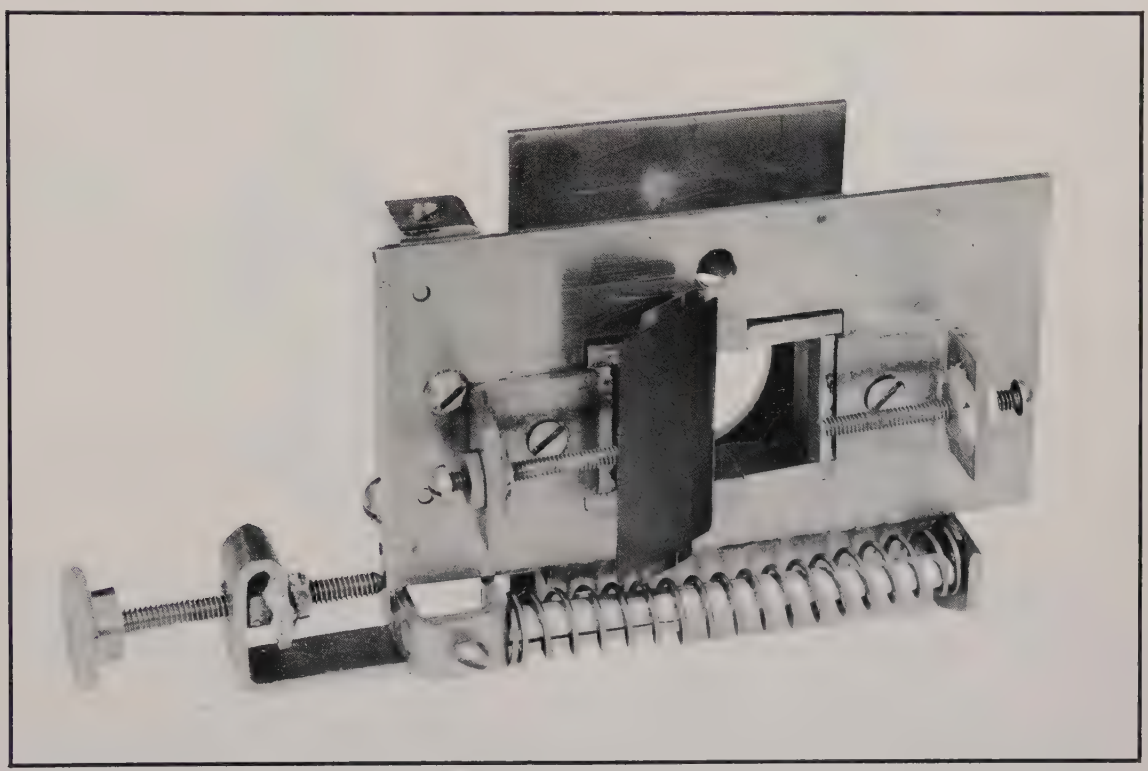


Figure 1.

Pour le cas où la section du faisceau est allongée horizontalement (par exemple : appareil BECKMAN DB), un montage extrêmement simple est utilisable (figure 3) : la monture fixe comporte un aimant qui maintient, sans dispositif particulier (+), l'équipage mobile que l'on peut faire glisser ou pivoter librement. Ce type de montage pourrait également être adapté aux cas précédents.

(+) C'est un guidage à une dimension.

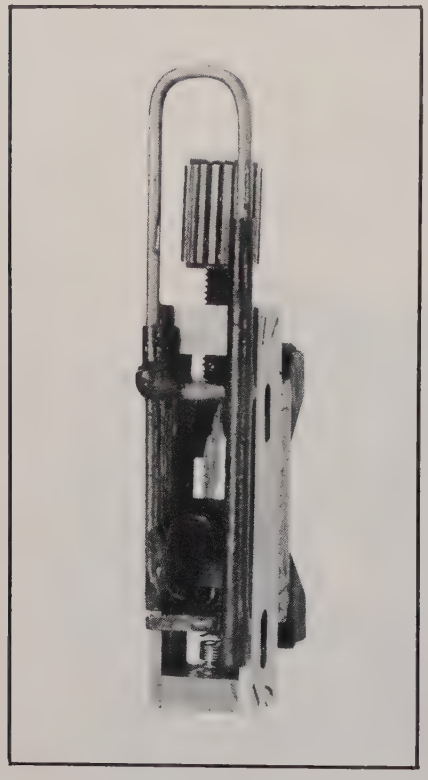


Figure 2.

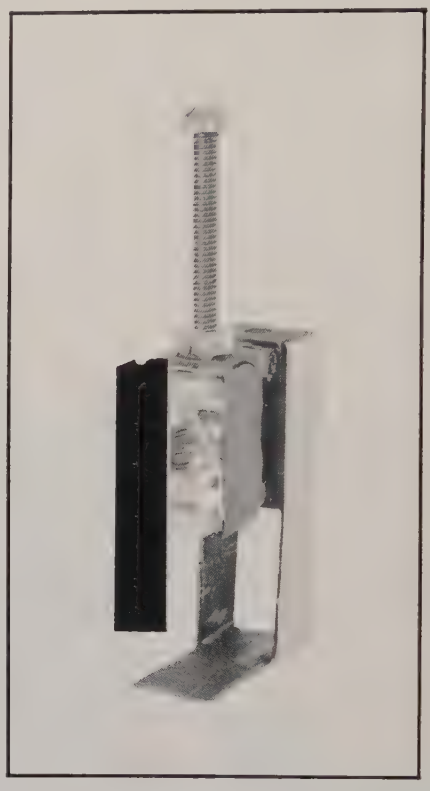


Figure 3.

6.2.3.2. L'équipage mobile.

A - Si le faisceau est large, la longueur de l'arête du volet est assez grande pour qu'on doive lui faire prendre appui de part et d'autre du faisceau.

Dans ce cas, nous avons donné au circuit magnétique une forme annulaire. Il comprend deux aimants semblables et les pièces polaires sont diamétralement opposées (figures 4 et 5).

Cette disposition symétrique nous paraît nécessaire pour que l'adhérence ait la même force sur les deux pôles et que la lame soit éga-

lement sollicitée dans ses deux positions.

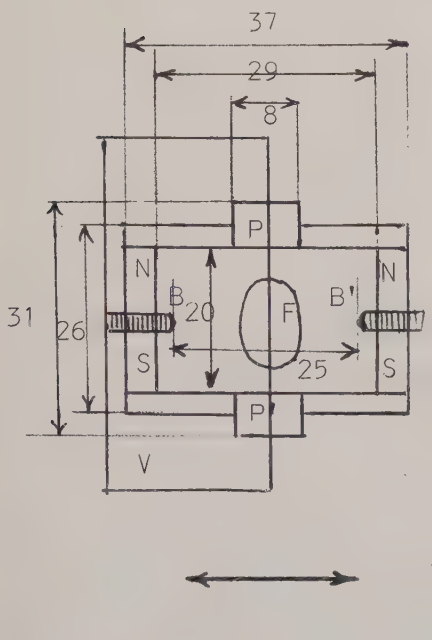


Figure 4 - Montage du modèle de la figure 1.

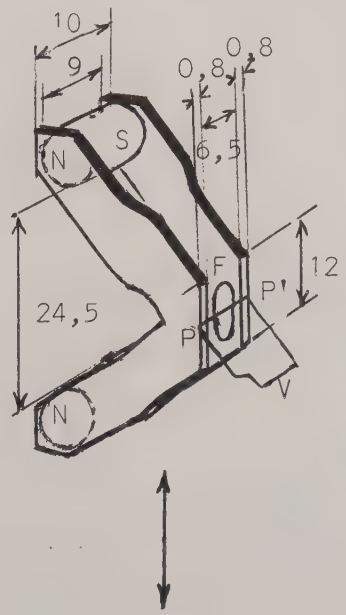


Figure 5 - Montage du modèle de la figure 2.

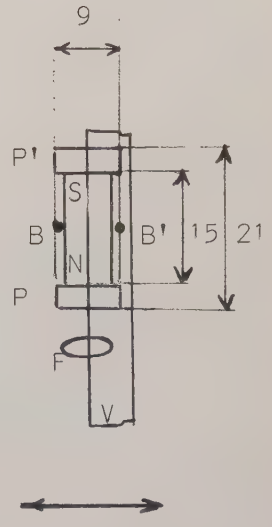


Figure 6 - Montage du modèle de la figure 3.

N-S : aimants ; *P*, *P'*: pièces polaires coplanaires.
F : section du faisceau ; *V* : volet ; *B*, *B'* : butées.
↔ : sens du déplacement; cotes en mm.

B - Si le faisceau est étroit, le volet, qui doit le couper en longueur, peut être constitué par le prolongement d'une lame roulant sur un aimant situé à côté (ou au-dessus) du faisceau (figure 6).

Dans ce cas, si la force des aimants est suffisante (+) il est avantageux de réaliser la liaison de l'équipage mobile à la monture fixe

(+) Les aimants que nous avons utilisés proviennent de fermetures magnétiques du commerce et nous ont donné toute satisfaction.

par une simple attraction magnétique (figure 7), comme il a été indiqué au paragraphe 6.2.3.1. Le circuit magnétique constitué par les deux aimants (fixe et mobile) ne doit pas être complètement fermé; de cette façon les pièces polaires sur lesquelles repose la lame ont un flux magnétique suffisant pour bien la maintenir. Il suffit pour cela d'intercaler entre ces aimants une feuille d'un matériau non magnétique, épaisse de quelques millimètres.

C - Les pièces polaires, qui peuvent être simplement collées sur les aimants, doivent être rectifiées ensemble (une fois montées) et dépolies (+).

D - Les butées sont ajustables, mais leur réglage se fait une fois pour toutes (voir paragraphe 6.2.2.1, remarques). Nous avons utilisé, soit des vis, qui furent bloquées après réglage, soit un fil de cuivre épais dont les extrémités furent amenées dans les positions convenables par torsion.

E - Sur le modèle de la figure 2, la lame n'est pas directement accessible. Nous avons donc pourvu l'équipage mobile d'un poussoir en forme de fourchette qui soulève la lame, la fait basculer et sert de butée, dans chacune de ses positions (figure 8). Les pièces polaires étant très étroites, le poussoir prend contact avec le volet à égale distance de l'une et de l'autre, afin que la lame ne soit pas déséquilibrée lors de son basculement.

Sur les autres modèles, la lame est manipulée directement à la main à l'aide d'une petite fourche en fil de cuivre.

(+) Des pièces polaires en fer doux prennent un grain convenable par abrasion avec du carborundum "500".

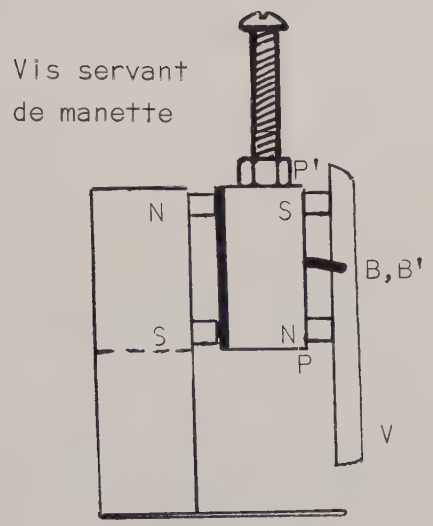


Figure 7 - Schéma du modèle de la figure 3.

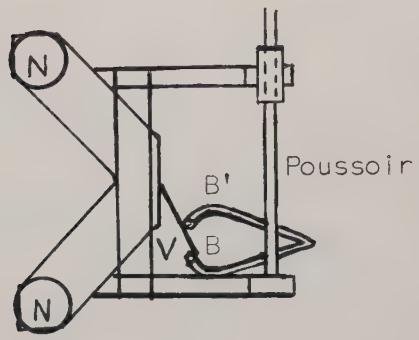


Figure 8 - Equipage mobile du modèle de la figure 2.

N-S : aimants ; *P, P'* : pièces polaires ;
B, B' : butées ; *V* : volet.

6.2.4. *CONTROLES EXPERIMENTAUX.*

A. Les résultats numériques de la section 6.2.2, reposent principalement sur la majoration faite pour le rayon de courbure du bord de la lame. Il importait de vérifier sa validité.

La mesure directe de l'épaisseur minimale du tranchant de diverses lames faite au microscope à l'aide d'un micromètre objectif, nous a fourni des valeurs de l'ordre de 2 microns.

On peut donc admettre que le rayon de courbure de son bord est de l'ordre du micron, valeur dix fois plus faible que celle que nous avons admise pour notre calcul d'erreur. Celui-ci fournit donc une majoration très large de l'erreur attribuable au fonctionnement de l'étalon, à sa position dans le faisceau et à la forme de ce dernier.

B. Mais l'hypothèse fondamentale du principe du montage à aimant, à savoir que la lame roule sans glissement, mérite une vérification.

Nous l'avons faite en observant au cathétomètre la limite de sa silhouette observée dans la direction perpendiculaire au plan de roulement.

L'image de cette ligne, amenée à la croisée du réticule, n'est pas déplacée par l'effet du basculement de la lame. Il en est de même après une série d'une dizaine de manoeuvres successives.

6.2.5. USAGE DE L'ETALON.

Au cours des paragraphes précédents, nous avons fait quelques remarques utiles sur la construction et l'emploi de notre étalon $T = 0{,}50$. Nous allons indiquer ici quelques autres règles pratiques.

1 - Avant toute mesure à l'aide de l'étalon, il convient de s'assurer que seul le volet mobile intercepte le faisceau.

2 - Le volet doit être manipulée de façon très délicate, en prenant soin d'éviter les chocs. Son mouvement ne doit pas être gêné par le dispositif de maintien de l'étalon.

3 - L'ajustement de la position de l'équipage mobile est très facile lorsqu'on peut le déplacer sans interrompre la mesure.

Dans le cas contraire, il peut être difficile d'arriver à une parfaite égalité des deux réponses (+).

On peut alors se contenter d'une égalité approchée des lectures et prendre leur moyenne pour résultat de la mesure.

En effet, deux cas sont possibles.

a) L'écart entre les moyennes des lectures est assez faible pour n'être pas significatif selon le test de LORD. Leur moyenne est alors la meilleure estimation possible du résultat. Une telle situation a été rencontrée dans l'étalonnage décrit au paragraphe 5.2.3.1.

b) Si l'écart est plus grand, les lectures faites sont cependant toujours assez voisines pour que, dans leur intervalle, on puisse limiter au premier ordre le développement de la réponse R' en fonction de l'indication I' (++).

I_o étant l'indication relative à l'ajustement "idéal" cherché, R_o étant la réponse correspondante et k un coefficient convenable, ce développement s'écrit :

$$R' - R_o = k(I' - I_o)$$

Pour les lectures relatives aux deux positions du volet, on a donc :

$$R_1 - R_o = k(I_1 - I_o)$$

$$R_2 - R_o = k(I_2 - I_o) \ ,$$

(+) Il en est ainsi par exemple lorsque l'absorptiomètre présente un dispositif de protection des photomultiplicateurs, qui interrompt la mesure dès qu'on ouvre le compartiment des cuves.

(++) Cela sous-entend l'hypothèse, déjà rencontrée, que la courbe de correction de linéarité est suffisamment lisse dans cet intervalle.

d'où :

$$\frac{R_1 + R_2}{2} - R_o = k\left(\frac{I_1 + I_2}{2} - I_o\right).$$

Or, par construction de l'étalon, on a (section 6.1.2) :

$$R_1 + R_2 = R,$$

$$R_o = \frac{R}{2}.$$

Par suite, au second ordre près :

$$I_o = \frac{I_1 + I_2}{2}.$$

Dans ce cas également, il est donc légitime de prendre pour résultat de l'étalonnage la moyenne des lectures faites. Une telle situation a été rencontrée dans l'étalonnage rapporté au paragraphe 5.3.3.1.

R E S U M E E T C O N C L U S I O N S

L'exigence de mesures spectrophotométriques exactes et précises va toujours croissant dans les domaines les plus divers de la recherche physico-chimique et dans de nombreuses branches de l'analyse chimique.

La nécessité d'une vérification rigoureuse de l'appareillage correspondant apparaît évidente à l'examen des multiples causes d'erreur qu'il peut apporter.

Le contrôle de la fonction photométrique des absorptiomètres pose un problème délicat pour la solution duquel ont été proposées diverses méthodes d'essai dont nous avons effectué une analyse critique.

Il nous est apparu qu'en général les méthodes actuelles ne satisfont pas simultanément aux critères qui définissent un essai à la fois simple et rigoureux :

- sur le plan théorique : précision, absence de risques d'erreurs systématiques, absence d'influence de la composition spectrale de la lumière utilisée ;

- sur le plan pratique : maintien des conditions normales de fonctionnement de l'appareil, facilité d'exécution, celle-ci devant être à la portée de l'analyste, chimiste ou pharmacien, qui l'utilise.

Les exigences de ces critères d'appréciation n'étant cependant pas contradictoires, nous avons recherché une méthode d'essai y satisfaisant.

x

x x

Les conclusions de notre revue critique, étayées par celles d'une étude théorique générale du problème posé, nous ont orienté vers une nouvelle méthode d'étalonnage indirect, groupant un essai de linéarité avec un étalonnage complémentaire destiné à vérifier un seul point de l'échelle photométrique, à l'aide d'un montage original qui joue le rôle d'étalon de transmission.

1 - L'essai de linéarité fait appel à des associations d'absorbeurs choisis de telle façon que, dans les limites d'hypothèses très larges et sans doute toujours réalisées avec une approximation suffisante, leurs densités optiques soient additives.

Le choix des associations faites dépend du type d'appareil essayé et de la nature de son échelle de lecture.

Le déroulement de l'essai, représenté par des schémas opératoires, a été prévu pour les différentes situations susceptibles de se présenter.

La précision des résultats de l'essai a fait l'objet d'une étude *a priori* détaillée pour laquelle nous avons dû élaborer un formalisme de calcul d'erreur nouveau. Cette étude nous a permis d'obtenir, pour l'incertitude des mesures absorptiométriques, des expressions où l'on retrouve les termes de celles proposées antérieurement, mais qui sont plus complètes

et plus rigoureuses.

Cette méthode d'essai de linéarité satisfait aux critères posés. En outre, elle se caractérise par les traits suivants :

a) Elle ne fait appel à aucun autre appareil de mesure que celui même dont elle a pour objet de rechercher les erreurs systématiques. Aussi les résultats de l'essai ne dépendent d'aucune caractéristique numérique prédéterminée des absorbeurs mis en jeu.

b) Ainsi qu'en témoignent les exemples d'application présentés, le choix des absorbeurs est extrêmement large, et en réalité presque indifférent dans la mesure où il remplit les conditions révélées au cours de l'étude théorique de la méthode. Il n'est pas nécessaire qu'ils suivent la loi de BEER-LAMBERT.

c) Les conditions spectrales de l'essai n'influent pas sur ses résultats.

2 - L'étalon de transmission efficace appartient à la catégorie des étalons absolus. Il est utilisable sous les mêmes hypothèses que notre essai de linéarité.

Sa réalisation ne demande que des matériaux courants et n'exige ni mesures de précision ni compétence technique particulière. Il ne pose aucun problème de conservation.

Introduit à la place de la cuve de mesure, il ne modifie pas le trajet des rayons qu'il transmet.

Sa transmission efficace, égale à 0,5, est absolument indépen-

dante de la composition spectrale du rayonnement utilisé.

Enfin, son exactitude a été discutée : elle dépend uniquement de la précision de l'appareil étalonné.

3 - A titre d'illustration de la méthode, sont décrits et commentés quatre essais réalisés, selon des schémas différents et à l'aide d'absorbeurs de natures différentes, dans les domaines ultra-violet, visible et infra-rouge.

Les appareils considérés appartiennent à des catégories assez variées pour qu'aient pu être présentés les divers aspects que peut prendre la réalisation de l'essai.

Certaines des courbes de correction obtenues nous ont suggéré la cause des distorsions qu'elles manifestent, et dans un cas, permis d'en estimer la grandeur, qu'une étude directe de l'organe responsable a confirmée par la suite.

x

x x

Par cette méthode d'essai des spectrophotomètres, nous pensons être parvenu, sans modifier les conditions normales de leur fonctionnement, à en dissocier les fonctions photométrique et spectrométrique, et à contrôler la première d'une manière complètement indépendante de la seconde.

Les courbes de correction qu'elle permet d'établir nous paraissent donc présenter une grande sécurité, tant pour l'étude des effets de fente que pour la recherche de la validité de la loi de BEER-LAMBERT

(pour laquelle une correction de linéarité suffit).

La possibilité de tracer ces courbes pour chacune des longueurs d'onde utilisées dans un dosage de composants multiples donne un moyen d'en corriger les lectures d'une façon très sûre, ce qui, dans bien des cas, peut en améliorer grandement la précision.

Enfin les exemples d'application que nous en avons donnés montrent que cette méthode est susceptible de fournir d'utiles indications sur le fonctionnement même des absorptiomètres.

APPENDICES.

I. VARIANTES DU SCHEMA P_2 (SCHEMAS V).

Les tableaux suivants représentent ces schémas sous la forme condensée (paragraphe 4.2.2.1), utilisée par exemple pour le tableau du schéma P_2' au paragraphe 4.2.2.3.

Les intervalles des points obtenus sur une échelle de transmission ont une régularité satisfaisante si la transmission efficace T_o du premier absorbeur construit est voisine de celle qui est indiquée pour chaque schéma.

Schéma V_1 - $T_o \simeq 0{,}93$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
a §	=	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	4	6	8
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	17	21	27	37

Schéma V_2 - $T_o \simeq 0{,}92$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a §	=	1	1	1	1	2	2	2	3	3	5	7
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	14	17	22	31

Schéma V_3 - $T_o \simeq 0{,}91$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a §	=	1	1	1	1	1	2	1	5	4	7
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	6	8	9	14	18	26

Schéma V_4 - $T_o \simeq 0{,}90$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a §	=	1	1	1	1	2	2	2	4	6
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	5	7	9	11	15	22

Schéma V_5 - $T_o \simeq 0{,}89$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a §	=	1	1	1	2	1	3	3	5
b	1	2	3	4	5	6	7	8	9
c §	=	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	6	7	10	13	19

Schéma V_6 - $T_o \simeq 0,88$.

j	1	2	3	4	5	6	7	8
a §	=	1	1	1	2	2	3	6
b	1	2	3	4	5	6	7	8
c §	=	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	4	6	8	11	17

Schéma V_7 - $T_o \simeq 0,87$.

j	1	2	3	4	5	6	7
a §	=	1	1	2	2	3	4
b	1	2	3	4	5	6	7
c §	=	=	=	=	=	=	=
r_j	1	2	3	5	7	10	15

II. TABLE POUR L'APPLICATION DU TEST DE LORD.

L'usage de cette table pour la comparaison de deux moyennes est décrit au paragraphe 4.4.1.4. Le seuil de probabilité est de 95 p. 100.

E = somme des étendues des deux séries de mesures;

n = nombre des mesures de chaque série.

E \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,714	0,636	0,407	0,307	0,250	0,213	0,187	0,167	0,152
2	3,428	1,272	0,814	0,614	0,500	0,426	0,374	0,334	0,304
3	5,142	1,908	1,221	0,921	0,750	0,639	0,561	0,501	0,456
4	6,856	2,544	1,628	1,228	1,000	0,852	0,748	0,668	0,608
5	8,570	3,180	2,035	1,535	1,250	1,065	0,935	0,835	0,760
6	10,28	3,816	2,442	1,842	1,500	1,278	1,122	1,002	0,912
7	12,00	4,452	2,849	2,149	1,750	1,491	1,309	1,169	1,064
8	13,71	5,088	3,256	2,456	2,000	1,704	1,496	1,336	1,216
9	15,43	5,724	3,663	2,763	2,250	1,917	1,683	1,503	1,368
10	17,14	6,360	4,070	3,070	2,500	2,130	1,870	1,670	1,520
11	18,85	6,996	4,477	3,377	2,750	2,343	2,057	1,837	1,672
12	20,57	7,632	4,884	3,684	3,000	2,556	2,244	2,004	1,824
13	22,28	8,268	5,291	3,991	3,250	2,769	2,431	2,171	1,976
14	24,00	8,904	5,698	4,298	3,500	2,982	2,618	2,338	2,128
15	25,71	9,540	6,105	4,605	3,750	3,195	2,805	2,505	2,280
16	27,42	10,18	6,512	4,912	4,000	3,408	2,992	2,672	2,432
17	29,14	10,81	6,919	5,219	4,250	3,621	3,179	2,839	2,584
18	30,85	11,45	7,326	5,526	4,500	3,834	3,666	3,006	2,736
19	32,57	12,08	7,733	5,833	4,750	4,047	3,553	3,173	2,888
20	34,28	12,72	8,140	6,140	5,000	4,260	3,740	3,340	3,040
21	36,00	13,36	8,547	6,447	5,250	4,473	3,927	3,507	3,192
22	37,71	13,99	8,954	6,754	5,500	4,686	4,114	3,674	3,344
23	39,42	14,63	9,361	7,061	5,750	4,899	4,301	3,841	3,496
24	41,14	15,26	9,768	7,368	6,000	5,112	4,488	4,008	3,648
25	42,85	15,90	10,17	7,670	6,250	5,325	4,675	4,175	3,800
26	44,56	16,54	10,58	7,982	6,500	5,538	4,862	4,342	3,952
27	46,28	17,17	10,99	8,289	6,750	5,751	5,049	4,509	4,104
28	47,99	17,81	11,40	8,596	7,000	5,964	5,236	4,676	4,256
29	49,71	18,44	11,80	8,903	7,250	6,177	5,423	4,843	4,408
30	51,42	19,08	12,21	9,210	7,500	6,390	5,610	5,010	4,560

BIBLIOGRAPHIE

1. ALLEN (E.) et STEARNS (E.I.), Anal. Chem., 1952, 24, 2009.
2. ARNAUD (P.), Bull. Soc. chim. France, 1961, (5), 1037.
3. A.S.T.M. Committee E-13 Report, A.S.T.M. Publ., 1958, 58, 472.
4. A.S.T.M. Manual on recommended practices in spectrophotometry, 2è ed., A.S.T.M., Philadelphie, 1966.
5. AYRES (G.H.), Anal. Chem., 1949, 21, 652.
6. BANNER (E.H.W.), Instruments électroniques de mesure, 1re ed., Dunod, Paris, 1959.
7. BARNES (R.B.), GORE (R.L.), LIDDEL (U.) et WILLIAMS (V.Z.), Infrared Spectroscopy, Industria, Applications and Bibliography, 1re ed., Reinhold, New-York, 1944.
8. BASSIERE (M.) et GAIGNEBET (E.), Métrologie Générale, 1re ed., Dunod, Paris, 1966.
9. BASTIAN (R.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1966, 137, 297.
10. BAUMANN (R.P.), Absorption Spectroscopy, 1re ed., J. Wiley and Sons, New-York, 1962.
11. BAYLE (A.), Rev. Opt. théor. instr., 1948, 27, 314.
12. BEER (A.), Ann. Physik Chem., 1852, (2), 86, 78.
13. BERNARD (F.), Ann. Chim. Phys., 1852, (3), 35, 385.
14. BLANC (A.), Rayonnement, Principes scientifiques de l'Eclairage, 4è ed., A. Colin, Paris, 1947, p.124 sq.
15. BLANQUET (P.), Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1951, 89, 180.
16. BLEVIN (W.R.), Optica Acta (Paris), 1959, 6, 99.
17. BOESCHOTTEN (F.), MILATZ (F.) et SMIT (C.), Physica, 1954, 20, 139.
18. BONNET- MAURY (P.), Compt. rend. Soc. Biol., 1941, 135, 197.
19. BOREL (E.), DELTHEIL (R.) et HURON (R.), Probabilités, Erreurs, 9è ed., A. Colin, Paris, 1954.
20. BORN (M.) et WOLF (E.), Principles of Optics, 1re ed., Pergamon, Londres, 1959.

21. BOUGUER (P.), Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumière, Paris, 1729: Section II, De la transparence et de l'opacité; Section III, De la proportion selon laquelle la lumière diminue en traversant les milieux.
22. BOUTRY (G.A.), Compt. rend., 1936, 202, 1580.
23. BOWMAN (H.M.) et TARPLEY (W.B.), Appl. Spectroscopy, 1953, 7, 57.
24. BRICE (B.A.), HALWER (M.) et SPEISER (R.), J. opt. Soc. Am., 1950, 40, 768.
25. BRODE (W.R.), J. opt. Soc. Am., 1949, 39, 1022.
26. BRODE (W.R.), A.S.T.M. Proc., 1950, 50, 513.
27. BRODE (W.R.), GOULD (J.H.), WHITNEY (J.E.) et WYMAN (G.M.), J. opt. Soc. Am., 1953, 43, 862.
28. BRODERSEN (S.), J. opt. Soc. Am., 1953, 43, 877.
29. BRODERSEN (S.), J. opt. Soc. Am., 1953, 43, 1216.
30. BRUHAT (G.), Optique, 4è ed. rev. par KASTLER (A.), Masson, Paris, 1954.
31. BUC (G.L.) et STEARNS (E.I.), J. opt. Soc. Am. 1945, 35, 458.
31 bis. BUC(G.L.) et STEARNS (E.I.), J. opt. Soc. Am., 1945, 35, 521.
32. BUCHMÜLLER (F.) et KÖNIG (H.), Schweiz. Elektrotechn. Verein. Bull., 1937, 28, 89.
33. BUNSEN (R.W.) et ROSCOE (H.E.), Ann. Physik Chem., 1857, (2), 101, 235.
33 bis. BUNSEN (R.W.) et ROSCOE (H.E.), Ann. Physik Chem., 1859, (2), 108, 193.
34. BÜTTNER (H.), Jenaer Rundsch., 1960, 5, 67.
34 bis. BÜTTNER (H.), Chem. Techn. (Berlin), 1961, 13, 233.
35. CAHN (L.), J. opt. Soc. Am., 1955, 45, 953.
36. CANNON(C.G.) et BUTTERWORTH (I.C.S.), Anal. Chem., 1953, 25, 168.
37. CARRUTHERS (G.H.) et HARRISON (T.H.), Phil. Mag., 1929, 7, 792.
38. CASTER (W.O.), Anal. Chem., 1951, 23, 1229.
39. CHARLOT (G.), Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analyse quantitative minérale, 4è ed., Masson, Paris, 1961.
40. CHILDERS (E.) et STRUTHERS (G.W.), Anal. Chem., 1953, 25, 1311.

41. CLARK (C.), Infrared Spectrophotometry, *in* : OSTER (G.) et POLLISTER (A.W.), Physical Techniques in biological Research, Vol. I : Optical Techniques, 1re ed., Academic Press, New-York, 1955.
42. COBLENTZ (W.W.) et STAIR (R.), J. Res. N.B.S., 1929, 3, 629, R.P. 113.
43. COBLENTZ (W.W.) et STAIR (R.), J. Res. N.B.S., 1934, 13, 773, R.P.744.
44. COLE (R.), J.opt. Soc. Am., 1951, 41, 38.
45. CRAWFORD (C.M.), Anal. Chem., 1959, 31, 343.
46. CRITTENDEN et TAYLOR, Trans. Illum. Eng. Soc. (N.Y.), 1929, 24, 153.
47. DALY (E.F.), Nature, 1953, 17, 560.
48. DAVIS (R.) et GIBSON (K.S.), N.B.S. Misc. Publ., 1931, M. 114.
49. DEFIX (A.), Erreurs de Mesurage, *in* : Mesures et Contrôles, T. I, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1961, pp. R 570.1-12.
50. DELILLE (J.), Méth. phys. d'Analyse (G.A.M.S.), 1965, 180.
51. DELTHEIL (R.) et HURON (R.), Statistique Mathématique, 1re ed., A. Colin, Paris, 1959.
52. DIEM (K.), éditeur : Tables Scientifiques, 6è ed., Geigy S.A., Bâle, 1963.
53. DONALDSON (M.A.), J. sci. Instr., 1952, 29, 150.
54. DÜNN (F.L.), J. sci. Instr.,1931, 2, 807.
55. EBERT (L.) et KORTÜM (G.), Z. phys. Chem., 1931, 138, 105.
56. ELSTER (J.) et GEITEL (H.), Ann. Physik, 1889, 38, 497.
56 bis. ELSTER (J.) et GEITEL (H.), Ann. Physik, 1890, 41, 161.
57. EWING (G.W.) et PARSONS (T., jr), Anal. Chem., 1948, 20, 423.
58. FELLGETT (P.B.), J. opt. Soc. Am., 1949, 39, 970.
59. FISCHER (H.) et NILLIUS (O.), Exp. Techn. der Physik, 1961, 2, 68.
60. FLEURY (P.), Rev. Opt. théor. instr., 1932, 11, 385.
61. FLEURY (P.), Compt. rend., 1934, 199, 195.
62. GAUSSOT (B.) et SORBA (A.), Appareils électroniques de Mesure, *in* : Mesures et Contrôle, T. II, 1re ed., Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1961, pp. R.1012.1-8.
63. GIBSON (K.S.), N.B.S. Circular N° 484 (1949).

64. GIBSON (K.S.) et BALCOM (M.M.), J. opt. Soc. Am., 1947, 37, 593.

64 bis. GIBSON (K.S.) et BALCOM (M.M.), J. Res. N.B.S., 1947, 38, 601, R.P. 1798.

65. GIBSON (K.S.) et BELKNAP (M.A.), J. Res. N.B.S., 1950, 44, 463, R.P. 2093.

66. GIBSON (K.S.) et KEEGAN (H.J.), J. opt. Soc. Am., 1938, 28, 372.

67. GIBSON (K.S.), WALKER (G.K.) et BROWN (H.E.), J. opt. Soc. Am., 1934, 24, 58.

68. GILMER (T.E.), J. opt. Soc. Am., 1937, 27, 386.

69. GOLDRING (L.S.), HAWES (R.C.), HARE (G.H.), BECKMAN (A.O.) et STICKNEY (M.E.), Anal. Chem., 1953, 25, 869.

70. GREEN (M.), J. opt. Soc. Am., 1951, 41, 867 (rés. comm.).

71. GRIDGEMAN (N.T.), Anal. Chem., 1952, 24, 445.

71 bis.GRIDGEMAN (N.T.), Anal. Chem., 1952, 24, 2010.

72. GRINEV (V.S.), RAU (O.I.) et SVISHCHEV (G.M.), Optics and Spectrosc., 1961, 11, 263.

73. GROSSMANN (H.H.), SAWYER (R.A.) et VINCENT (H.B.), J. opt. Soc. Am., 1943, 33, 185.

74. HAM (W.R.), FEHR (R.B.) et BITNER (R.E.), J. Franklin Inst., 1915, 177, 294.

75. HAMILTON (R.H.), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1944, 16, 123.

76. HANSEN (G.), Mikrochim. Acta, 1955, 410.

77. HARDY (A.C.), J. opt. Soc. Am., 1935, 25, 305.

77 bis. HARDY (A.C.), J. opt. Soc. Am., 1938, 28, 360.

78. HARDY (A.C.) et YOUNG (F.M.), J. opt. Soc. Am., 1949, 39, 265.

79. HARTREE (E.F.), Photoel. Spectr. Gr. Bull., 1950, 3, cité par VANDENBELT (J.M.), référence 189 .

80. HAUPT (G.W.), J. opt. Soc. Am., 1952, 42, 441.

80 bis. HAUPT (G.W.), J. Res. N.B.S., 1952, 48, 414.

81. HAUSDORFF (H.), STERNGLANZ (H.) et WILLIAMS (V.Z.), Appl. Spectroscopy, 1953, 7, 63.

82. HEIDT (L.J.) et BOSLEY (D.E.), J. opt. Soc. Am., 1953, 43, 760.

83. HERMANN (W.), Z. Naturforsch., 1957, 12 A, 163.

84. HERSCHER (L.W.), RUHL (H.D.) et WRIGHT (N.), J. opt. Soc. Am., 1958, 48, 36.

85. HISKEY (C.F.), Absorption Spectroscopy, *in* : OSTER (G.) et POLLISTER (A.W.), Physical Techniques in biological Research, Vol. I: Optical Techniques, 1re ed., Academic Press, New-York, 1955.

86. HISKEY (C.F.), Anal. Chem., 1949, 21, 1440.

86 bis. HISKEY (C.F.), Trans. N.Y. Acad. Sci., 1949, 11, 223.

87. HISKEY (C.F.) et FIRESTONE (D.), Anal. Chem., 1952, 24, 342.

88. HISKEY (C.F.), RABINOWITZ (J.) et YOUNG (I.G.), Anal. Chem., 1950, 22, 1464.

89. HISKEY (C.F.) et YOUNG (I.G.), Anal. Chem., 1951, 23, 1196.

90. HOGNESS (T.R.), ZSCHEILE (F.P., jr) et SIDWELL (A.E., jr), J. phys. Chem., 1937, 41, 379;

91. HYDE (E.P.), Bull. Bur. Stand., 1906, 2, 1.

92. HYDE (E.P.), Astrophys. J., 1912, 35, 237.

93. JACQUINOT (P.) et DUFOUR (C.), J. Rech. C.N.R.S., 1948, 2, 91.

94. The Pharmacopoeia of JAPAN, 7è ed., 1961, p. 712.

95. JOHNSON (J.B.), Phys. Rev., 1928, 32, 97.

96. JONES (R.N.) et SANDORFY (C.), The Application of infrared an Raman Spectrometry to the Elucidation of molecular Structure, *in* : WEISSBERGER (A.), Technique of organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy, 1re ed., Interscience, New-York, 1956.

97. KAISER (H.), Spectrochim. Acta, 1948, 3, 278.

98. KAISER (H.), Spectrochim. Acta, 1949, 3, 518.

99. KEMMERER (A.R.), J. Ass. offic. agr. Chem., 1946, 29, 18.

100. KENT (J.W.) et BEACH (J.Y.), Anal. Chem., 1947, 19, 290;

101. KETELAAR (J.A.A.), FAHRENFORT (J.), HAAS (C.) et BRINKMANN (J.A.), Photoel. Spectr. Gr. Bull., 1955, 8, 176, cité par LEFEBVRE (J.C.), référence 120.

102. KIVENSON (B.G.), J. opt. Soc. Am., 1950, 40, 112.

103. KOLLNER (H.), Licht, 1937, 7, 55, 75.
104. KOLTHOFF (I.M.) et ELVING (P.J.), Treatise on analytical Chemistry, Part I, Vol. 5, 1re ed., J. Wiley and Sons, New-York, 1964.
105. KÖNIG (H.), Helv. phys. Acta, 1935, 8, 211.
106. KORTE (H.) et SCHMIDT (M.), Lichttechnik, 1954, 6, 355.
107. KORTÜM (G.), Z. Instrumentenkunde, 1934, 54, 373.
108. KORTÜM (G.), Physik. Zeitschr., 1931, 32, 417.
109. KORTÜM (G.), Z. angew. Chem., 1937, 50, 193.
110. KORTÜM (G.), Metallwirtschaft, 1944, 23, 350.
111. KORTÜM (G.), Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4è ed. , Springer, Berlin, 1962.
112. KORTÜM (G.) et MAIER (H.), Z. Naturforsch., 1953, 8 A, 235.
113. KORTÜM (G.) et SEILER (M.), Z. angew. Chem., 1939, 52, 687.
114. KORTÜM (G.) et GRAMBOW (J.), Z. angew. Chem., 1940, 53, 183.
115. KORTÜM (G.) et v. HALBAN (H.), Z. physik. Chem., 1934, A 170, 212.
116. KRAMER (L.) et SPOTT (S.), Revue d'Iéna, 1964, 120.
117. LAMBERT (J.H.), Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Augsbourg, 1760, ed. *in*: W. Ostwald's Klassiker der exakten Wissensschaften, Vol. 31-33, W. Engelmann, Leipzig, 1892.
118. LATARJET (R.), Les Radiations dans les Techniques biochimiques, *in* : LOISELEUR (J.), Techniques de Laboratoire, Vol. I, 2è ed., Masson, Paris, 1954, 175-222.
119. LECOMTE (J.), Spectroscopie dans l'Infra-Rouge, *in* : FLÜGGE (S.), Handbuch der Physik, Vol. 26, Licht und Materie II, 1re ed., Springer, Berlin, 1958, pp. 244-937.
120. LEFEBVRE (J.C.), La Pharmacie industrielle, 1963, 8.
121. LEGRAND (Y.), Rev. Opt. théor. instr., 1933, 12, 145.
122. LEGRAND (Y.), Optique physiologique, Tome II, Lumière et Couleurs, 1re ed., Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1948.
123. LEWIN (S.Z.), J. chem. Educ., 1960, 37, A 781; 1961, 38, A 5, A 71.
124. LORD (E.), Biometrika, 1947, 34, 41.
125. LOTHE (J.J.), Anal. Chem., 1955, 27, 1546.

126. LUCK (W.), Z. Naturforsch., 1951, 6 A, 191.

127 MAIER (H.), Dissertation, Tübingen, 1955.

128. MALININ (D.R.) et YOE (H.), J. chem. Educ., 1961, 38, 129.

129. MARTENS (F.F.), Physik. Zeitschr., 1900, 1, 299.

130. Mc NICHOLAS (H.J.), Bur. Stand. J. Research, 1928, 1, 793, R.P. 30.

131. MEEHAN (E.J.), Fundamentals of Spectroscopy, *in* : KOLTHOFF (I.M.) et ELVING (P.J.), référence 104, pp. 2753-2803.

132. MEEKS (M.R.), WHITTIER (V.E.) et YOUNG (C.W.), Anal. Chem., 1951, 23, 792.

133. MELLON (M.G.), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1945, 17, 81.

134. MIELENZ (K.D.) et JONES (R.C.), Optik, 1958, 15, 656.

135. MÜLLER (B.C.) et FRISCH (R.Z.), Z. Techn. Phys., 1928, 9, 445.

136. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Letter Circular L.C.857, 1947.

137. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Letter Circular L.C. 1017, 1955.

137 bis. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Letter Circular L.C. 929, 1948.

138. NYQUIST (H.), Phys. Rev. 1928, 110, 32.

139. O'LAUGHLIN (J.W.) et BANKS (C.V.), Differential Spectrophotometry, *in* : CLARK (G.L.), The Encyclopedia of Spectroscopy, 1re ed., Reinhold, New-York, 1960, pp. 19-33.

140. OPLER (A.), J. opt. Soc. Am., 1950, 40, 401.

141. OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, Colorimetry Committe Report, J. opt. Soc. Am., 1944, 34, 183.

142. PERILHOU (P.), Rev. Opt. théor. instr., 1942, 21, 235.

143. PESTEMER (B.M.) et SCHMIDT (M.), Monatshefte, 1936, 69, 399.

144. PETRASH (G.G.), Optics and Spectrosc., 1959, 6, 516.

145. PETRASH (G.G.), Optics and Spectrosc., 1960, 8, 60.

146. PHARMACOPEE INTERNATIONALE, Vol. II, Genève, 1955, p. 250.

147. PINEAU (P.), Thèse Doct. Sc.,Bordeaux, 1961, pp. 83-84.

148. POOL (G.M.), Physik, 1924, 29, 311.

149. POPELA (B.), Chem. Listy, 1963, 57, 1062.

150. PRESTON (J.S.) et Mc DERMOTT (L.H.), Proc. Phys. Soc., 1934, 256, 46.

151. PRITCHARD (B.S.), J. opt. Soc. Am., 1955, 45, 356.
152. RAUTIAN (S.G.), Uspekhi Fiz. Nauk., 1958, 66, 475.
153. REILLEY (C.N.) et CRAWFORD (C.M.), Anal. Chem., 1955, 27, 716.
154. REULE (A.), Zeiss Mitteil., 1959, 1, 283.
155. RIBAUD (G.), Compt. rend., 1913, 157, 1065.
156. RICHARDSON (A.M.), FOWLER (R.C.) et COFFMAN (M.L.), J. opt. Soc. Am., 1953, 43, 873.
157. RINGBOM (A.), Z. anal. Chem., 1938-1939, 115, 332.
158. RINGBOM (A.) et SUNDMAN (F.), Z. anal. Chem., 1939, 115, 402.
159. RINGBOM (A.) et SUNDMAN (F.), Z. anal. Chem., 1939, 116, 104.
160. ROBINSON (D.Z.), Anal. Chem., 1951, 23, 273.
160 bis. ROBINSON (D.Z.), Anal. Chem., 1952, 24, 619.
161. ROBINSON (D.Z.) et COLE (R.), J. opt. Soc. Am., 1951, 41, 560.
162. RUSSO (F.), Principes et Notions de Base, *in*: Mesures et Contrôle, Tome I, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1961, pp. R 130.1-12.
163. SAIDEL (L.J.), GOLDFARB (A.R.) et KALT (W.B.), Science, 1951, 113, 683.
164. SAWYER (R.A.) et VINCENT (H.G.), J. opt. Soc. Am., 1943, 33, 347.
165. SCHMIDT (Th.W.), Z. Instrumentenkunde, 1935, 55, 336, 357.
166. SCHOTTKY (W.), Ann. Physik, 1918, 57, 541.
166 bis. SCHOTTKY (W.), Ann. Physik, 1922, 68, 157.
167. SCHWARZSCHILD (K.), Photograph. Korresp., 1899, 171.
167 bis. SCHWARZSCHILD (K.), Astrophys. J., 1899, 11, 89.
168. SESHADRI (K.S.) et JONES (R.N.), Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1013.
169. SIMON (J.) , J. opt. Soc. Am., 1951, 41, 336.
170. STATES (M.N.) et ANDERSON (J.C.), J. opt. Soc. Am., 1942, 32, 659.
171. STEINBERG (J.L.) et VODAR (B.), Rev. Opt. théor. instr., 1948, 27, 611.
172. STEINKE (E.), Z. Physik, 1922, 11, 215.
173. STEWART (J.E.), Applied Optics, 1962, 1, 75.
174. STILES (W.S.), Proc. Roy. Soc., 1939, B 127, 64.
175. STILES (W.S.) et CRAWFORD (B.H.), Nature, 1937, 139, 246.
176. STILES (W.S.) et CRAWFORD (B.H.), Proc. Roy. Soc., 1933, B 112, 428.
177. STILES (W.S.) et CRAWFORD (B.H.), Proc. Roy. Soc., 1937, B 123, 90.

178. STROBEL (H.A.), Les Méthodes physiques en Chimie, 1re ed., Masson, Paris, 1962.
179. SUKHATME, Sankhyā, 1938, 4, 39.
180. SWINEHART (D.F.), J. chem. Educ., 1962, 39, 333.
181. TALBOT (H.F.), Phil. Mag., 1834, (3), 5, 321.
182. TARDY, Rev. Opt. théor. instr., 1928, 7, 189.
183. TERRIEN (J.), Rev. Opt. théor. instr., 1943, 22, 1.
184. TREHIN (R.), Ann. Phys., 1936, (11), 5, 445.
185. TUNNICLIFF (D.D.), J. opt. Soc. Am., 1955, 45, 963.
186. TWYMAN (F.), Trans. opt. Soc. London, 1931-1932, 33, 9.
187. TWYMAN (F.) et LOTHIAN (G.F.), Proc. phys. Soc. London, 1933, 45, 662.
188. The UNITED STATES Pharmacopoeia, XVII, 1965, p. 808.
189. VANDENBELT (J.M.), J. opt. Soc. Am., 1954, 44, 641.
190. VANDENBELT (J.M.), J. opt. Soc. Am., 1960, 50, 24.
191. VANDENBELT (J.M.), J. opt. Soc. Am., 1962, 52, 284.
192. VANDENBELT (J.M.), FORSYTHE (J.) et GARRETT (A.), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1945, 17, 235.
193. VANDENBELT (J.M.) et SPURLOCK (C.H.), J. opt. Soc. Am., 1955, 45, 967.
194. Von HALBAN (H.V.) et EBERT (L.), Z. phys. Chem., 1924, A 112, 321.
195. Von HALBAN (H.V.), KORTÜM (G.) et SZIGETI (B.), Z. Elektroch. angew. phys. Chem., 1936, 42, 628
196. Von HALBAN (H.V.) et LITMANOWITSCH (M.), Helv. chim. Acta, 1941, 24, 44, 50.
197. WALLACE (R.M.), J. phys. Chem., 1960, 64, 899.
198. WEBB (J.H.), J. opt. Soc. Am., 1933, 23, 157.
199. WEBB (J.H.), J. opt. Soc. Am., 1933, 23, 316.
200. WILLIAMS (V.Z.), Perkin-Elmer Instr. News, 1951, 2, 2.
200 bis. WILLIAMS (V.Z.), Science, 1951, 113, 51.
201. WITTE (W.), Spectrochim. Acta, 1964, 20, 887.
202. WYBOURNE (B.G.), J. opt. Soc. Am., 1960, 50, 84.
203. YASAMI (M.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, 489.
204. ZURMÜHL (R.), Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 3è ed., Springer, Berlin, 1961.
205. Anonyme, Photoel. Spectr. Gr. Bull., 1950, 3., cité par CAMA (H.R.), COLLINS (F.D.) et MORTON (R.A.), Biochem. J., 1951, 50, 48.

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

CHELATEURS ET CHELATES EN CHIMIE THERAPEUTIQUE.

Vu,
Le Doyen :
F. TAYEAU .

Vu,
Le Président de Thèse :
J.C. COLLETER.

Vu et permis d'imprimer,
Bordeaux, Juin 1968,
Le Recteur de l'Université :
J. BABIN.